

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 211/63, G03F 7/027, 7/004, C07D 471/04, 471/08 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10964 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05790 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1999 (10.08.99) (30) Prioritätsdaten: 98810819.7 21. August 1998 (21.08.98) EP (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUDIN, Gisèle [CH/CH]; Chemin des Fauvettes 14, CH-1470 Estavayer-le-Lac (CH). TURNER, Sean, Colm [US/US]; 1514 Central St. #DD3, Evanston, IL 60201 (US). CUNNINGHAM, Allan, Francis [US/US]; 19 Lake Drive, Somers, NY 10589 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. <i>translation provided</i> SN 09/820074 | |
| (54) Title: PHOTOACTIVATABLE BASES CONTAINING NITROGEN (54) Bezeichnung: PHOTOAKTIVIERBARE STICKSTOFFHALTIGE BASEN (57) Abstract <p>The invention relates to α-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof which can be photochemically converted into amines, imines or amidines, in addition to a method for the production thereof. The invention also relates to basically polymerisable or cross-linkable compositions containing said α-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof, a method for carrying out photochemically induced, basically catalysed reactions and the use thereof as photoinitiators for basally catalysed reactions.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft α-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze, welche photochemisch in Amine, Imine oder Amidine umgewandelt werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Weitere Gegenstände der Erfindung sind basisch polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen, enthaltend diese α-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetra- oder Triarylalkylboratsalze, ein Verfahren zur Durchführung photochemisch induzierter, basisch katalysierter Reaktionen sowie deren Verwendung als Photoinitiatoren für basisch katalysierte Reaktionen.</p> | | |

English translation of WO 00/10964 p11 epoxy
p14

- 1 -

published 3-2-00

pub

Appl D
I
II

Photoactivatable bases containing nitrogen

The invention relates to α -ammonium alkenes, iminium alkenes and amidinium alkenes in the form of their tetraaryl- or triaryl-alkylborate salts, to a process for the preparation thereof, as well as to the photochemical cleavage thereof to form amines, imines or amidines and to the use thereof in systems crosslinkable by base catalysis or in hybrid systems (compositions crosslinkable or polymerisable both by free radicals and by base catalysis).

α -Ammonium alkene salts, especially 2-arylallylammonium salts, have already been described, for example in US 3 539 632, J. Org. Chem. 52 (16) (1987), 3683 and in J. Am. Chem. Soc. 101 (11) (1979), 3097.

In addition to oligomers or monomers that are polymerisable by free radicals, systems catalysable by bases have also become known, especially for photolithographic procedures. Such systems require a photoinitiator which during irradiation splits off a base. R. MacKean *et al.*, Polym. Mater. Sci. Eng. (1992), 66, 237-238, report, for example, on the photostructuring of polyimide, in which specific carbamates are used as photoinitiators.

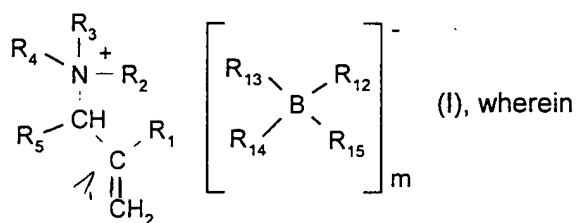
The photolytic generation of bases and photopolymerisation reactions using those bases are also described, use being made of various types of photolabile compounds, e.g. carbamates (Cameron *et al.*, US Patent 5 545 509 and references quoted therein; Cameron and Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303), α -keto-carbamates (Cameron *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 12925), O-acyloximes (Tsunooka *et al.*, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177), formamides (Nishikubo *et al.*, Polym. J. (1993) 25, 421; *idem*, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013) and co-amine complexes (C. Kutal *et al.* J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280).

It has now surprisingly been found that certain α -ammonium alkenes, iminium alkenes and amidinium alkenes in the form of their tetraaryl- or triaryl-alkylborate salts split off an amine, imine or amidine group during irradiation with visible light or UV light. Those groups are sufficiently basic to trigger a plurality of base-catalysable reactions, especially polymerisation reactions. The compounds have a high level of sensitivity and their absorption spectrum can be varied within a wide range according to the substitution pattern chosen.

The compounds enable the preparation of so-called one-pot systems using base-catalysable oligomers or monomers, which have an extraordinarily high level of storage stability. For example polymerisation is not triggered until after irradiation. The systems can be formulated without or substantially without the use of solvents, since the compounds can be dissolved in the monomers or oligomers without any effect. The active catalyst is produced only after irradiation. Such systems can be used for a large number of purposes, for example for finishes, coatings, moulding materials or photolithographic images.

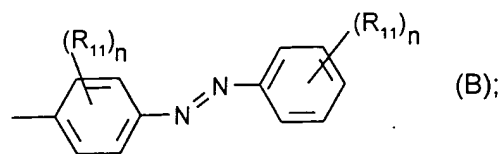
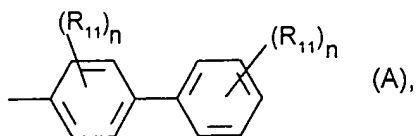
The invention relates to compounds of formula (I)

Copy EP priority 2101 5100 (11)



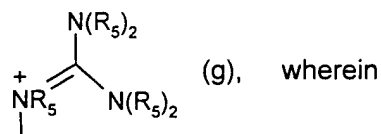
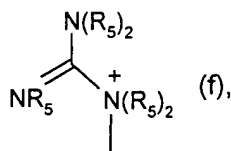
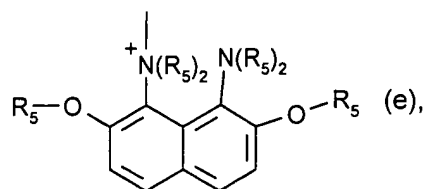
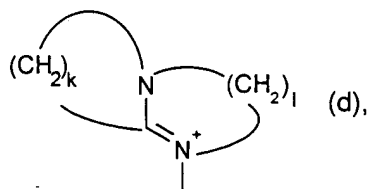
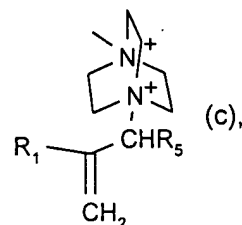
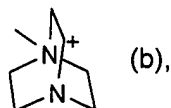
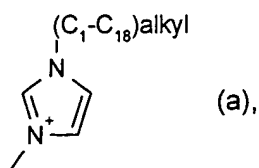
m is 1 or 2 and corresponds to the number of positive charges of the cation;

R_1 is phenyl, naphthyl, phenanthryl, anthracyl, pyrenyl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thianthrenyl, dibenzofuryl, chromenyl, xanthenyl, thioxanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indolizynyl, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinolizynyl, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalynyl, quinazolinyl, cinnolynyl, pteridinyl, carbazolyl, β -carbolynyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, terphenyl, stilbenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , N_3 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ or by halogen, or R_1 is a radical of formula A or B



R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl or phenyl or, independently of one another, R_2 and R_3 and/or R_4 and R_3 form a C_2 - C_{12} alkylene bridge; or R_2 , R_3 , R_4 , together with the nitrogen atom to which they are

bonded, form a phosphazene base of the type P₁, P₂, P₄ or a group of the structural formula (a), (b), (c), (d), (e), (f) or (g)



k and l are each independently of the other a number from 2 to 12;

R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ and R₁₀ are each independently of the others hydrogen or C₁-C₁₈alkyl;

R₁₁ is C₁-C₁₈alkyl, C₂-C₁₈alkenyl, C₂-C₁₈alkynyl, C₁-C₁₈haloalkyl, NO₂, NR₆R₇, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ or halogen; and

n is 0 or a number 1, 2 or 3;

R₁₂, R₁₃ and R₁₄ are phenyl or another aromatic hydrocarbon, those radicals being

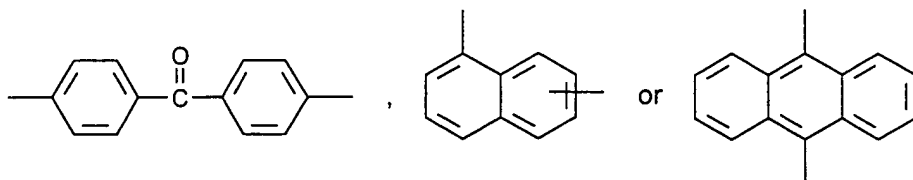
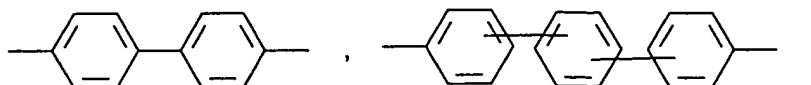
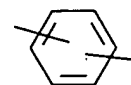
unsubstituted or mono- or poly-substituted by C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkynyl,

C₁-C₁₈haloalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ or by halogen;

R₁₅ is C₁-C₁₈alkyl, phenyl or another aromatic hydrocarbon, the phenyl and aromatic hydrocarbon radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkynyl, C₁-C₁₈haloalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ or by

halogen, or R₁₅ is a radical $\text{—X—B} \begin{matrix} \text{R}_{12} \\ \text{R}_{13} \end{matrix}$; and

X is C_1 - C_{20} alkylene, C_2 - C_{20} alkylene interrupted by -O-, -S- or NR_8 , or X is



By appropriate selection of the aromatic or heteroaromatic radical R_1 and of the borate anion, the absorption maximum can be varied within a wide range and thus the photosensitivity of the compounds can be shifted from UV into the daylight range.

Alkyl in the various radicals having up to 18 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl or octadecyl.

Preference is given to alkyl having from 1 to 12 or from 1 to 8 carbon atoms, especially from 1 to 6 or from 1 to 4 carbon atoms.

Alkenyl having from 3 to 18 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-dodecenyl, isododecenyl, oleyl, n-2-octadecenyl or n-4-octadecenyl.

Preference is given to alkenyl having from 3 to 12 carbon atoms, especially from 3 to 6 carbon atoms.

Alkynyl having from 3 to 18 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example propynyl ($\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-butylnyl, 3-butylnyl, n-2-octynyl or n-2-octadecynyl. Preference is given to alkynyl having from 3 to 12 carbon atoms, especially from 3 to 6 carbon atoms.

The $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ alkylene bridge is ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, nonylene, decylene, undecylene or dodecylene.

Halogen is fluorine, chlorine, bromine or iodine.

Examples of $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ haloalkyl are wholly or partially halogenated $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ alkyl. Examples include the position isomers of mono- to deca-fluoropentyl, mono- to octa-fluorobutyl, mono- to hexa-fluoropropyl, mono- to tetra-fluoroethyl and mono- and di-fluoromethyl, as well as the corresponding chlorine, bromine and iodine compounds. Preference is given to the perfluorinated alkyl radicals. Examples include perfluoropentyl, perfluorobutyl, perfluoropropyl, perfluoroethyl and especially trifluoromethyl.

Examples of the NR_6R_7 amino groups are the respective monoalkyl- or dialkyl-amino groups, such as methylamino, ethylamino, propylamino, butylamino, pentylamino, hexylamino, octadecylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, diisopropylamino, di-n-butylamino, diisobutylamino, dipentylamino, dihexylamino or dioctadecylamino. Further dialkylamino groups include those in which the two radicals are each independently of the other branched or unbranched, for example methylethylamino, methyl-n-propylamino, methylisopropylamino, methyl-n-butylamino, methylisobutylamino, ethylisopropylamino, ethyl-n-butylamino, ethylisobutylamino, ethyl-tert-butylamino, isopropyl-n-butylamino or isopropylisobutylamino.

The alkoxy group OR_8 having up to 18 carbon atoms is a branched or unbranched radical, for example methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, pentyloxy, isopentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, decyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy or octadecyloxy.

Preference is given to alkoxy having from 1 to 12 carbon atoms, especially from 1 to 8 carbon atoms, e.g. from 1 to 6 or from 1 to 4 carbon atoms.

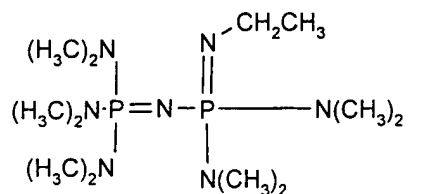
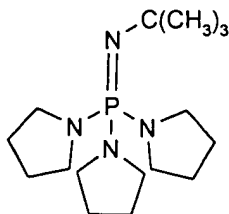
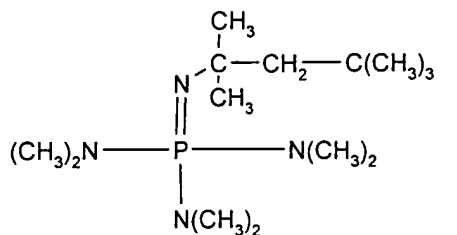
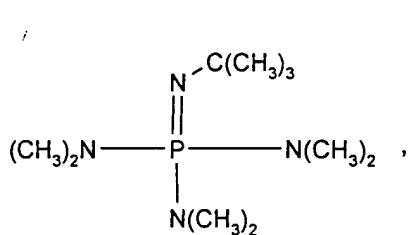
Examples of the thioalkyl group SR_8 include thiomethyl, thioethyl, thiopropyl, thiobutyl, thio-pentyl, thiohexyl, thioheptyl, thiooctyl and thiooctadecyl, in which the alkyl radicals may be linear or branched.

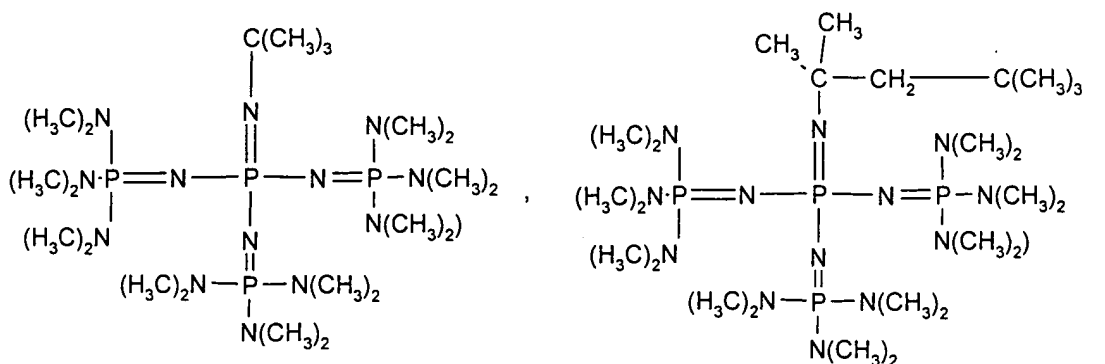
Aromatic hydrocarbons, as may be present, for example, in the compounds according to the invention (R_{12} , R_{13} , R_{14} or R_{15}), may contain, for example, one or more, especially one or two, hetero atoms. There come into consideration as hetero atoms, for example, N, O, P and S, with preference being given to N and O. Examples of aromatic hydrocarbons include: phenyl, α - and β -naphthyl, stilbenyl, biphenyl, o-, m- and p-terphenyl, triphenylphenyl, binaphthyl, anthracyl, phenanthryl, pyrenyl, furan-2-yl and furan-3-yl, thiophen-2-yl and thiophen-3-yl, pyridin-2-yl, pyridin-3-yl and pyridin-4-yl, quinolyl and isoquinolyl.

Examples of the radical R_1 include phenyl, naphthyl, phenanthryl, anthracyl, pyrenyl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]-thienyl, thiathrenyl, dibenzofuryl, chromenyl, xanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinoliziny, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthylridinyl, quinoxaliny, quinazoliny, cinnoliny, pteridinyl, carbazolyl, β -carboliny, phenanthridinyl, acridiny, perimidiny, phenanthroliny, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazany, biphenyl, stilbenyl, terphenyl, fluoreny, phenoxazinyl, methoxyphenyl, 2,4-dimethoxyphenyl, 2,4,6-trimethoxyphenyl, bromophenyl, toluyl, xylyl, mesityl, nitrophenyl, dimethylaminophenyl, diethylaminophenyl, aminophenyl, diaminophenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 1-phenylamino-4-naphthyl, 1-methylnaphthyl, 2-methylnaphthyl, 1-methoxy-2-naphthyl, 2-methoxy-1-naphthyl, 1-dimethylamino-2-naphthyl, 1,2-dimethyl-4-naphthyl, 1,2-dimethyl-6-naphthyl, 1,2-dimethyl-7-naphthyl, 1,3-dimethyl-6-naphthyl, 1,4-dimethyl-6-naphthyl, 1,5-dimethyl-2-naphthyl, 1,6-dimethyl-2-naphthyl, 1-hydroxy-2-naphthyl, 2-hydroxy-1-naphthyl, 1,4-dihydroxy-2-naphthyl, 7-phenanthryl, 1-anthryl, 2-anthryl, 9-anthryl, 3-benzo[b]thienyl, 5-benzo[b]thienyl, 2-benzo[b]thienyl, 4-dibenzofuryl, 4,7-dibenzofuryl, 4-methyl-7-dibenzofuryl, 2-xanthenyl, 8-methyl-2-xanthenyl, 3-xanthenyl, 2-phenoxathiinyl, 2,7-phenoxathiinyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 5-methyl-3-pyrrolyl, 2-imidazolyl, 4-imidazolyl, 5-imidazolyl, 2-methyl-4-imidazolyl, 2-ethyl-4-imidazolyl, 2-ethyl-5-imidazolyl, 3-pyrazolyl, 1-methyl-3-pyrazolyl, 1-propyl-4-pyrazolyl, 2-pyrazinyl, 5,6-dimethyl-2-pyrazinyl, 2-indoliziny, 2-methyl-3-isoindolyl, 2-methyl-

1-isoindolyl, 1-methyl-2-indolyl, 1-methyl-3-indolyl, 1,5-dimethyl-2-indolyl, 1-methyl-3-indazolyl, 2,7-dimethyl-8-purinyl, 2-methoxy-7-methyl-8-purinyl, 2-quinoliziny, 3-isoquinolyl, 6-isoquinolyl, 7-isoquinolyl, isoquinolyl, 3-methoxy-6-isoquinolyl, 2-quinolyl, 6-quinolyl, 7-quinolyl, 2-methoxy-3-quinolyl, 2-methoxy-6-quinolyl, 6-phthalazinyl, 7-phthalazinyl, 1-methoxy-6-phthalazinyl, 1,4-dimethoxy-6-phthalazinyl, 1,8-naphthyridin-2-yl, 2-quinoxaliny, 6-quinoxaliny, 2,3-dimethyl-6-quinoxaliny, 2,3-dimethoxy-6-quinoxaliny, 2-quinazoliny, 7-quinazoliny, 2-dimethylamino-6-quinazoliny, 3-cinnoliny, 6-cinnoliny, 7-cinnoliny, 3-methoxy-7-cinnoliny, 2-pteridiny, 6-pteridiny, 7-pteridiny, 6,7-dimethoxy-2-pteridiny, 2-carbazolyl, 3-carbazolyl, 9-methyl-2-carbazolyl, 9-methyl-3-carbazolyl, β -carbolin-3-yl, 1-methyl- β -carbolin-3-yl, 1-methyl- β -carbolin-6-yl, 3-phenanthridiny, 2-acridiny, 3-acridiny, 2-perimidiny, 1-methyl-5-perimidiny, 5-phenanthroliny, 6-phenanthroliny, 1-phenaziny, 2-phenaziny, 3-isothiazolyl, 4-isothiazolyl, 5-isothiazolyl, 2-phenothiaziny, 3-phenothiaziny, 10-methyl-3-phenothiaziny, 3-isoxazolyl, 4-isoxazolyl, 5-isoxazolyl, 4-methyl-3-furazany, 2-phenoxaziny and 10-methyl-2-phenoxaziny.

Examples of phosphazene bases of the P_1 , P_2 or P_4 type include



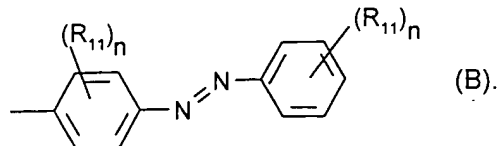
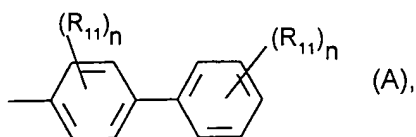


it being possible for the phosphazene bases to be bonded to the CH_2 group of the alkene either *via* the imine nitrogen or *via* one of the tertiary nitrogen atoms.

They are preferably bonded to the CH_2 group of the ketone *via* one of the tertiary nitrogen atoms.

Phosphazene bases of the P_1 , P_2 or P_4 type are known to the person skilled in the art and are offered for sale, for example, in chemical catalogues. Examples of the nomenclature are in addition described in Angew. Chem. 1993, 105, 1420.

Preferably, R_1 is phenyl, naphthyl, phenanthryl, anthracyl, pyrenyl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thiathrenyl, dibenzofuryl, chromenyl, xanthenyl, thioxanthyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinoliziny, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxaliny, quinazolinyl, cinnoliny, pteridinyl, carbazolyl, β -carboliny, phenanthridinyl, acridinyl, perimidiny, phenanthrolinyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazany, terphenyl, stilbenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , NR_6 , R_7 , N_3 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $\text{C}(\text{O})\text{R}_9$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{10}$ or by halogen; or R_1 is a radical of formula A or B



Especially preferably, R_1 is phenyl, naphthyl, pyrenyl, thioxanthyl or phenothiazinyl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NR_6R_7 , CN, NO_2 , SR_8 or by OR_8 .

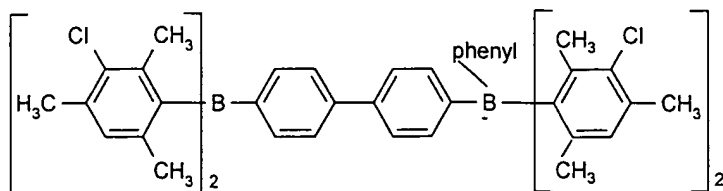
Especially preferably, R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl, or, independently of one another, R_2 and R_3 and/or R_4 and R_3 form a C_2 - C_{12} -alkylene bridge; or R_2 , R_3 , R_4 , together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a group of the structural formula (a), (b), (c), (d), (e), (f) or (g), as indicated hereinbefore, or a phosphazene base of the type P_1 , P_2 or P_4 .

k and l are each independently of the other a number from 2 to 12, preferably a number from 2 to 6.

Special preference is given to compounds wherein R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others C_1 - C_{18} alkyl or R_2 , R_3 , R_4 , together with the nitrogen atom, form a group of the structural formula (a), (b), (c), (d) or (e), as indicated hereinbefore.

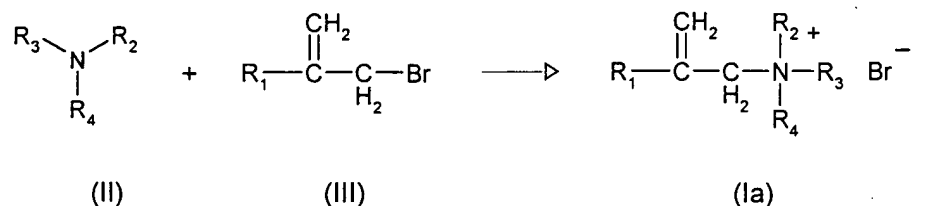
Preferably, R_{12} , R_{13} and R_{14} are phenyl, biphenyl, naphthyl, anthracyl or phenanthryl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 or by halogen, and R_{15} is C_1 - C_{18} alkyl, unsubstituted phenyl, or phenyl mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 or by halogen.

Suitable borate anions for the nitrogen base cation in the compounds of formula I are also disclosed, for example, in US 4 772 530, GB 2 307 474, GB 2 307 473, GB 2 307 472 and EP 775 706. Examples include triphenylbutyl borate, triphenylhexyl borate, triphenylmethyl borate, dimesityl-phenyl-methyl or -butyl borate, di(bromomesityl)-phenyl-methyl- or -butyl borate, tris(3-fluorophenyl)hexyl borate, tris(3-fluorophenyl)-methyl or -butyl borate, dichloromesityl-phenyl-methyl or -butyl borate, tris(dichloromesityl)methyl borate, tris(3-chlorophenyl)hexyl borate, tris(3-chlorophenyl)-methyl or -butyl borate, tris(3-bromophenyl)hexyl borate, tris(3-bromophenyl)-methyl or -butyl borate, tris(3,5-difluorophenyl)hexyl borate, dimesityl-biphenyl-butyl borate, dimesityl-naphthyl-methyl or -butyl borate, di(o-tolyl)-9-anthracyl-methyl or -butyl borate, dimesityl-9-phenanthryl-phenyl or -butyl borate and

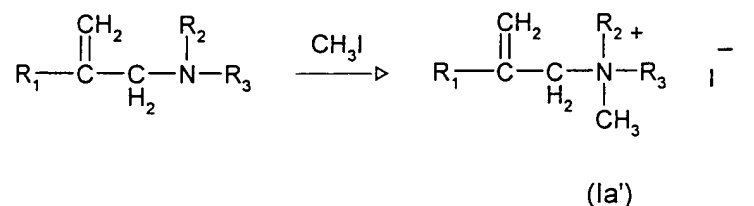


The preparation of such anions is described in the aforementioned publications.

The preparation of the bromides or iodides of the compounds of formula I according to the invention (= formula Ia and Ia', respectively), is carried out, for example, by reaction of an amine of formula II with an α -haloalkene of formula III



The halides can also be prepared, for example, by alkylation of an aromatically substituted α -aminoalkene:



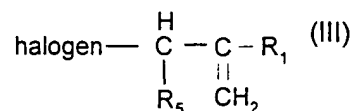
The borates can be obtained from the corresponding halides of the compounds according to the invention by anion exchange reaction. The reaction can be carried out in a manner known *per se*. Advantageously, a solvent or a mixture of solvents is co-used, for example water, hydrocarbons (benzene, toluene, xylene), halogenated hydrocarbons (methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, chlorobenzene), alkanols (methanol, ethanol, ethylene glycol monomethyl ether), and ethers (diethyl ether, dibutyl ether, ethylene glycol dimethyl ether) or mixtures thereof.

The reaction is advantageously carried out in a temperature range from -10°C to $+100^\circ\text{C}$. It is preferably carried out at from 10°C to 50°C .

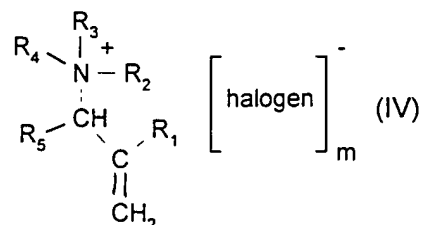
The invention relates also to a process for the preparation of compounds of formula I in which, in a first step, a nitrogen base of formula II



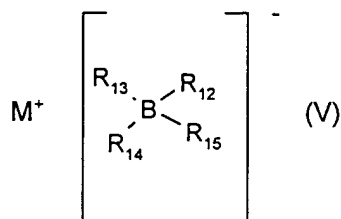
is reacted with an α -haloalkene of formula III



to form a compound of formula IV



and, in a second step, the compound of formula IV is reacted with a compound of formula V



to form a compound of formula I wherein

halogen is bromine or iodine and

M is sodium, potassium or ammonium, and the radicals

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}$ and R_{15} have the meanings, including the preferred meanings, given hereinbefore.

The invention relates also to a composition comprising

A) at least one compound of formula (I) as described hereinbefore and

B) at least one organic compound that is capable of a base-catalysed addition or substitution reaction.

Epoxy systems, for example, come into consideration as component B) in the compositions according to the invention. The epoxy resins customary in epoxy resin technology are

suitable as component B) in the preparation of curable mixtures according to the invention with epoxy resins. Examples of such epoxy resins include:

I) Polyglycidyl and poly(β -methylglycidyl) esters, obtainable by the reaction of a compound having at least two carboxy groups in the molecule with epichlorohydrin or β -methyl-epichlorohydrin, respectively. The reaction is advantageously carried out in the presence of a base.

An aliphatic carboxylic acid may be used as the compound having at least two carboxy groups in the molecule. Examples of such polycarboxylic acids include oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid and dimerised and trimerised linoleic acid. Cycloaliphatic polycarboxylic acids may also be used, for example tetrahydrophthalic acid, 4-methyltetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid or 4-methyl-hexahydrophthalic acid. In addition, aromatic polycarboxylic acids may be used, for example phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid.

II) Polyglycidyl and poly(β -methylglycidyl) ethers, obtainable by the reaction of a compound having at least two free alcoholic hydroxy groups and/or phenolic hydroxy groups with epichlorohydrin or β -methyl-epichlorohydrin under alkaline conditions, or in the presence of an acid catalyst with subsequent alkali treatment. The glycidyl ethers of that type are derived, for example, from acyclic alcohols, such as ethylene glycol, diethylene glycol and higher poly(oxyethylene) glycols, propane-1,2-diol or poly(oxypropylene) glycols, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, poly(oxytetramethylene) glycols, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-2,4,6-triol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol, and from polyepichlorohydrins, but may also be derived, for example, from cycloaliphatic alcohols, such as 1,4-cyclohexanedimethanol, bis(4-hydroxycyclohexyl)methane or 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, or they contain aromatic nuclei, such as N,N-bis(2-hydroxyethyl)aniline or p,p'-bis(2-hydroxyethylamino)diphenylmethane. The glycidyl ethers can also be derived from mononuclear phenols, for example from resorcinol or hydroquinone, or are based on polynuclear phenols, for example bis(4-hydroxyphenyl)methane, 4,4'-dihydroxybiphenyl, bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane or on novolaks, obtainable by the condensation of aldehydes, such as formaldehyde, acetaldehyde, chloral or furfuraldehyde, with phenols, such as phenol, or with phenols that are substituted in the nucleus by chlorine atoms or by C₁-C₉alkyl groups, for example 4-chlorophenol, 2-methylphenol or 4-

tert-butylphenol, or by condensation with bisphenols, such as those of the above-mentioned kind.

III) Poly(N-glycidyl) compounds, obtainable by dehydrochlorination of the reaction products of epichlorohydrin with amines that contain at least two amine hydrogen atoms. Such amines include, for example, aniline, n-butylamine, bis(4-aminophenyl)methane, m-xylylenediamine and bis(4-methylaminophenyl)methane.

The poly(N-glycidyl) compounds also include, however, triglycidyl isocyanurate, N,N'-diglycidyl derivatives of cycloalkylene ureas, such as ethylene urea or 1,3-propylene urea, and diglycidyl derivatives of hydantoins, such as 5,5-dimethylhydantoin.

IV) Poly(S-glycidyl) compounds, for example di-S-glycidyl derivatives derived from dithiols, e.g. ethane-1,2-dithiol or bis(4-mercaptomethylphenyl) ether.

V) Cycloaliphatic epoxy resins, for example bis(2,3-epoxycyclopentyl) ether, 2,3-epoxycyclopentylglycidyl ether, 1,2-bis(2,3-epoxycyclopentyl)ethane or 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate.

It is also possible, however, to use epoxy resins in which the 1,2-epoxy groups are bonded to different hetero atoms or functional groups; such compounds include, for example, the N,N,O-triglycidyl derivative of 4-aminophenol, the glycidyl ether-glycidyl ester of salicylic acid, N-glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin and 2-glycidyloxy-1,3-bis(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)propane.

It is also possible to use mixtures of epoxy resins as component B).

The invention accordingly relates also to a composition in which component B) is an epoxy resin or a mixture of different epoxy resins.

The base-catalysed addition or substitution reaction can be carried out with low molecular weight compounds (monomers), with oligomers, with polymeric compounds or with a mixture of such compounds. Examples of reactions that can be carried out both with monomers and with oligomers/polymers using the photoinitiators according to the invention include the Knoevenagel reaction and Michael addition.

Of particular importance are compositions in which component B) is an anionically polymerisable or crosslinkable organic material.

The organic material may be in the form of mono- or poly-functional monomers, oligomers or polymers.

Especially preferred oligomeric/polymeric systems are binders and surface-coating systems as conventionally used in the coating industry.

Examples of such base-catalysable binders and surface-coating systems are as follows:

- a) acrylate copolymers having alkoxysilane or alkoxysiloxane side groups, for example the polymers described in US 4 772 672 or US 4 444 974;
- b) two-component systems consisting of hydroxy-group-containing polyacrylates, polyesters and/or polyethers and aliphatic or aromatic polyisocyanates;
- c) two-component systems consisting of functional polyacrylates and a polyepoxide, the polyacrylate containing carboxy or anhydride groups;
- d) two-component systems consisting of fluorine-modified or silicone-modified hydroxy-group-containing polyacrylates, polyesters and/or polyethers and aliphatic or aromatic polyisocyanates;
- e) two-component systems consisting of (poly)ketimines and aliphatic or aromatic polyisocyanates;
- f) two-component systems consisting of (poly)ketimines and unsaturated acrylate resins or acetoacetate resins or methyl- α -acrylamido-methylglycolate;
- h) two-component systems consisting of (poly)oxazolidines and anhydride-group-containing polyacrylates or unsaturated acrylate resins or polyisocyanates;
- i) two-component systems consisting of epoxy-group-containing polyacrylates and carboxy-group-containing polyacrylates;
- l) polymers based on allyl-glycidyl ether;
- m) two-component systems consisting of a (poly)alcohol and a (poly)isocyanate; and
- n) two-component systems consisting of an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound and a polymer containing activated CH₂ groups, the activated CH₂ groups being present either in the main chain or in the side chain or in both, as described, for example, in EP 161 697 for (poly)malonate groups. Other compounds having activated CH₂ groups are (poly)acetoacetates and (poly)cyanoacetates.

Among those base-catalysable binders, the following are especially preferred:

- b) two-component systems consisting of hydroxy-group-containing polyacrylates, polyesters and/or polyethers and aliphatic or aromatic polyisocyanates;
- c) two-component systems consisting of functional polyacrylates and a polyepoxide, the polyacrylate containing carboxy or anhydride groups;
- i) two-component systems consisting of epoxy-group-containing polyacrylates and carboxy-group-containing polyacrylates;
- m) two-component systems consisting of a (poly)alcohol and a (poly)isocyanate; and
- n) two-component systems consisting of an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound and a polymer containing activated CH_2 groups, the activated CH_2 groups being present either in the main chain or in the side chain or in both. Other compounds having activated CH_2 groups are (poly)acetoacetates and (poly)cyanoacetates.

Two-component systems consisting of an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound and a (poly)malonate and the preparation thereof are described in EP 161 687. The malonate group can be bound in a polyurethane, polyester, polyacrylate, epoxy resin, polyamide or polyvinyl polymer either in the main chain or in a side chain. There may be used as α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound any double bond activated by a carbonyl group. Examples include esters and amides of acrylic acid or methacrylic acid. Additional hydroxy groups may also be present in the ester groups. Di- and tri-esters are also possible. Hexanediol diacrylate and trimethylolpropane triacrylate, for example, are typical. Instead of acrylic acid, other acids and their esters or amides may be used, such as, for example, crotonic acid or cinnamic acid.

The components of the system react with one another at room temperature under base catalysis, and form a crosslinked coating system that is suitable for numerous uses. On account of the fact that the system already has good fastness to weathering, it is also suitable, for example, for external use and can, if necessary, in addition be stabilised by UV absorbers and other light stabilisers.

The compositions comprise the photoinitiator, component A), preferably in an amount of from 0.01 to 10 % by weight, based on component B).

The photopolymerisable mixtures may also contain various additives in addition to the photoinitiator, component A). Examples of such additives include thermal inhibitors, the purpose of which is to prevent premature polymerisation, for example hydroquinone, hydroquinone derivatives, p-methoxyphenol, β -naphthol and sterically hindered phenols, for example 2,6-di(tert-butyl)-p-cresol. In order to increase stability to dark storage, it is possible, for example, to use copper compounds, such as copper naphthenate, stearate or octanoate, phosphorus compounds, for example triphenylphosphine, tributylphosphine, triethyl phosphite, triphenyl phosphite or tribenzyl phosphite, quaternary ammonium compounds, for example tetramethylammonium chloride or trimethylbenzylammonium chloride, or hydroxylamine derivatives, for example N-diethylhydroxylamine. In order to exclude atmospheric oxygen during polymerisation, paraffin or similar wax-like substances may be added which, being insufficiently soluble in the polymer, migrate to the surface at the beginning of the polymerisation and form a transparent surface layer which prevents the ingress of air. Equally possible is the application of a layer that is impermeable to oxygen. There may be added as light stabilisers, in a small amount, UV absorbers such as those of the hydroxyphenylbenzotriazole, hydroxyphenylbenzophenone, oxalic acid amide or hydroxyphenyl-s-triazine type. Such compounds can be used on their own or in the form of mixtures, with or without the use of sterically hindered amines (HALS).

The following are examples of such UV absorbers and light stabilisers:

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazoles, e.g. 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-1, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzo-triazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo-triazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, a mixture of 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzo-

triazole and 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl-benzotriazole, 2,2'-methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; the transesterification product of 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazole with polyethylene glycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ - wherein R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenones, e.g. the 4-hydroxy, 4-methoxy, 4-octyloxy, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy or 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivative.

3. Esters of unsubstituted or substituted benzoic acids, e.g. 4-tert-butyl-phenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid 2,4-di-tert-butylphenyl ester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid hexadecyl ester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid octadecyl ester and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl ester.

4. Acrylates, e.g. α -cyano- β,β -diphenylacrylic acid ethyl ester or isooctyl ester, α -methoxycarbonylcinnamic acid methyl ester, α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamic acid methyl ester or butyl ester, α -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamic acid methyl ester and N-(β -methoxycarbonyl- β -cyanovinyl)-2-methyl-indoline.

5. Sterically hindered amines, e.g. bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacate, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacate, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonic acid bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) ester, the condensation product of 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, the condensation produkt of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, the condensation product of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensation product of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the condensation product of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-amino-

propylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidine-2,5-dione and 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidine-2,5-dione.

6. Oxalic acid diamides, e.g. 4,4'-dioctyloxy-oxanilide, 2,2'-diethoxy-oxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyl oxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl oxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyl oxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl oxanilide and a mixture thereof with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl oxanilide and mixtures of o- and p-methoxy- and of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, e.g. 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine and 2-[4-dodecyloxy/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine.

8. Phosphites and phosphonites, e.g. triphenyl phosphite, diphenylalkyl phosphites, phenyl-dialkyl phosphites, tris(nonylphenyl)phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl-pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, diisodecylpentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis-isodecyloxy-pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritol diphosphite, tristearyl sorbitol triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonite, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methyl phosphite and bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethyl phosphite.

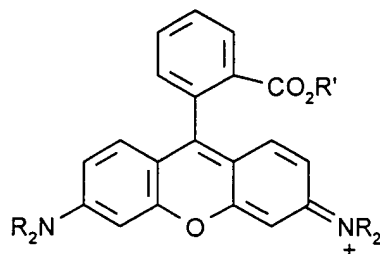
The following are examples of further additives:

Fillers and thickeners, e.g. calcium carbonate, silicates, glass fibres, glass beads, asbestos, talc, kaolin, mica, barium sulfate, metal oxides and hydroxides, carbon black, graphite, wood flour and other natural products in powder or fibre form, synthetic fibres.

Other additives, e.g. plasticisers, lubricants, emulsifiers, pigments, rheology-improving additives, catalysts, flow improvers, fluorescent whitening agents, flame retardants, antistatics, blowing agents.

In addition to the aforementioned additives, additional co-initiators may be present. Such co-initiators are usually dyes, which, for example, improve the total quantum yield by means of energy transfer or electron transfer. Suitable dyes that can be used as co-initiators include, for example, triarylmethanes, e.g. malachite green, indolines, thiazines, e.g. methylene blue, xanthenes, thioxanthenes, oxazines, acridines and phenazines, e.g. safranine, and

rhodamines of formula



wherein R denotes alkyl or aryl

radicals and R' is hydrogen, an alkyl radical or an aryl radical, e.g. rhodamine B, rhodamine 6G or violamine R, and furthermore sulforhodamine B or sulforhodamine G.

Preference is given to thioxanthenes, oxazines, acridines, phenazines and rhodamines.

Also suitable in that connection are combinations of dyes with borates, as described, for example, in US 4 772 530, GB 2 307 474, GB 2 307 473, GB 2 307 472 and EP 775 706.

In addition to the afore-described base-catalysable (-curable) binders, component B), the composition may also comprise other binders. Possible other binders include, for example, other olefinically unsaturated compounds. The unsaturated compounds may contain one or more olefinic double bonds. They may be low molecular weight (monomeric) or higher molecular weight (oligomeric). Examples of monomers having a double bond are alkyl and hydroxyalkyl acrylates and methacrylates, e.g. methyl, ethyl, butyl, 2-ethylhexyl and 2-hydroxyethyl acrylate, isobornyl acrylate, and methyl and ethyl methacrylate. Also of interest are silicone acrylates. Further examples are acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N-substituted (meth)acrylamides, vinyl esters, such as vinyl acetate, vinyl ethers, such as isobutyl vinyl ether, styrene, alkyl- and halo-styrenes, N-vinylpyrrolidone, vinyl chloride and vinylidene chloride.

Examples of monomers having several double bonds are ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, hexamethylene glycol diacrylate and bisphenol-A diacrylate, 4,4'-bis(2-acryloyloxyethoxy)diphenylpropane, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol triacrylate and pentaerythritol tetraacrylate, vinyl acrylate, divinylbenzene, divinyl succinate, diallyl phthalate, triallyl phosphate, triallyl isocyanurate and tris(2-acryloylethyl)isocyanurate.

Examples of higher molecular weight (oligomeric) polyunsaturated compounds are acrylated epoxy resins, acrylated or vinyl-ether- or epoxy-group-containing polyesters, polyurethanes and polyethers. Further examples of unsaturated oligomers are unsaturated polyester resins, which are usually produced from maleic acid, phthalic acid and one or more diols and have molecular weights of about from 500 to 3000. In addition it is also possible to use vinyl ether monomers and oligomers, and also maleate-terminated oligomers having polyester, polyurethane, polyether, polyvinyl ether and epoxide main chains. Combinations of vinyl-ether-group-carrying oligomers and polymers, as described in WO 90/01512, are especially suitable, but copolymers of monomers functionalised with vinyl ether and maleic acid also come into consideration. Such unsaturated oligomers can also be termed prepolymers.

Especially suitable are, for example, esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids and polyols or polyepoxides, and polymers having ethylenically unsaturated groups in the chain or in side groups, e.g. unsaturated polyesters, polyamides and polyurethanes and copolymers thereof, alkyd resins, polybutadiene and butadiene copolymers, polyisoprene and isoprene copolymers, polymers and copolymers having (meth)acrylic groups in side chains, and also mixtures of one or more such polymers.

When such free-radically curable monomers, oligomers/polymers are used in addition, it is advantageous, but not absolutely necessary, to add further photoinitiators that decompose yielding free radicals. Such photoinitiators are known and are produced industrially. Examples include benzophenone, benzophenone derivatives, acetophenone, acetophenone derivatives, e.g. α -hydroxycycloalkylphenyl ketones, dialkoxyacetophenones, α -hydroxy- and α -amino-acetophenones, 4-aryl-1,3-dioxolanes, benzoin alkyl ethers and benzil ketals, monoacylphosphine oxides, bisacylphosphine oxides, ferrocenes and titanocenes.

Examples are mentioned in EP 284 561. Such polymer systems in which the curing/crosslinking is carried out according to different mechanisms are also termed hybrid systems.

Non-reactive binders may also be added to the compositions according to the invention, this being particularly advantageous when the photopolymerisable compounds are liquid or viscous substances. The amount of non-reactive binder may be, for example, from 5 to 95% by weight, preferably from 10 to 90% by weight and especially from 40 to 90% by weight, based on total solids. The choice of the non-reactive binder is made in accordance with the field of use and the properties required therefor, such as developability in aqueous and organic solvent systems, adhesion to substrates and sensitivity to oxygen.

Suitable binders are, for example, polymers having a molecular weight of approximately from 5000 to 2 000 000, preferably from 10 000 to 1 000 000. Examples are: homo- and copolymers of acrylates and methacrylates, e.g. copolymers of methyl methacrylate/ethyl acrylate/methacrylic acid, poly(methacrylic acid alkyl esters), poly(acrylic acid alkyl esters); cellulose esters and ethers, such as cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, methylcellulose, ethylcellulose; polyvinylbutyral, polyvinylformal, cyclised rubber, polyethers such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polytetrahydrofuran; polystyrene, polycarbonate, polyurethane, chlorinated polyolefins, polyvinyl chloride, copolymers of vinyl chloride/vinylidene chloride, copolymers of vinylidene chloride with acrylonitrile, methyl methacrylate and vinyl acetate, polyvinyl acetate, copoly(ethylene/vinyl acetate), polymers such as polycaprolactam and poly(hexamethylene adipamide), polyesters such as poly(ethylene glycol terephthalate) and poly(hexamethylene glycol succinate).

The invention relates also to a method of carrying out base-catalysed reactions, which comprises irradiating a composition according to the invention as described hereinbefore with light of a wavelength of from 200 nm to 650 nm.

It may be advantageous in some cases for heating to be carried out during or after the irradiation. In that way the crosslinking reaction can be accelerated much more.

The photosensitivity of the compositions according to the invention usually extends from approximately 200 nm through the UV field into the infra-red range (approximately 20 000 nm, especially 1200 nm) and therefore covers a very broad range. Suitable radiation is present, for example, in sunlight or light from artificial light sources. Accordingly a large number of the most varied kinds of light source may be used. Both point sources and planiform radiators (lamp carpets) are suitable. Examples are: carbon arc lamps, xenon arc lamps, medium pressure, high pressure and low pressure mercury arc radiators, doped where appropriate with metal halides (metal halide lamps), microwave-excited metal vapour lamps, excimer lamps, superactinic fluorescent tubes, fluorescent lamps, argon incandescent lamps, electronic flash lamps, photographic floodlight lamps, electron beams and X-rays, produced by means of synchrotrons or laser plasma. The distance between the lamp and the substrate according to the invention to be irradiated may vary according to the intended use and the type and strength of the lamp and may be, for example, from 2 cm to 150 cm. Especially suitable are laser light sources, for example excimer lasers. Lasers in the visible range or the infra-red range may also be used. In that case the high level of sensitivity of the materials according to the invention and the possibility of matching a dyestuff, as co-initiator, to the laser line, are very advantageous. Printed circuits in the electronics industry, lithographic offset printing plates or relief printing plates and also photographic image-recording materials can be produced using this method.

The compositions according to the invention may be used for a variety of purposes, for example as printing inks, as clear lacquers, as white surface-coating compositions, for example for wood or metal, as paints *inter alia* for paper, wood, metal or plastics, as powder coating compositions, as daylight-curable paints for marking structures and roads, for photographic reproduction processes, for holographic recording materials, for image-recording processes or for the production of printing plates that can be developed using organic solvents or using aqueous-alkaline media, for the production of masks for screen printing, as dental filling compounds, as adhesives, as pressure-sensitive adhesives, as laminating resins, as etch or permanent resists and as solder masks for electronic circuits, in the manufacture of three-dimensional articles by bulk curing (UV curing in transparent moulds) or according to the stereolithography process, as described, for example, in US 4 575 330, in the manufacture of composite materials (e.g. styrene polyesters which may

include glass fibres and/or other fibres and other adjuvants) and other thick-layered compositions, in the coating or sealing of electronic components or as coatings for optical fibres.

In surface-coatings, use is frequently made of mixtures of a prepolymer with polyunsaturated monomers that also comprise a monounsaturated monomer, the prepolymer in particular determining the properties of the surface-coating film, so that a person skilled in the art will be able to influence the properties of the cured film by varying the prepolymer. The polyunsaturated monomer functions as a crosslinking agent, which renders the surface-coating film insoluble. The monounsaturated monomer functions as a reactive diluent, by means of which the viscosity is reduced without the need to use a solvent.

Unsaturated polyester resins are generally used in two-component systems together with a monounsaturated monomer, preferably styrene. For photoresists, specific one-component systems are often used, e.g. polymaleimides, polychalcones or polyimides, as described in DE 2 308 830.

The photocurable compositions according to the invention are suitable, for example, as coating materials for all kinds of substrate, for example wood, textiles, paper, ceramics, glass, plastics, such as polyesters, polyethylene terephthalate, polyolefins and cellulose acetate, especially in the form of films, and also metals, such as Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg or Co and GaAs, Si or SiO₂, to which a protective layer is to be applied or an image is to be applied by image-wise irradiation.

The substrates can be coated by applying a liquid composition, a solution or a suspension to the substrate. The choice of solvent and its concentration are governed chiefly by the nature of the composition and the coating method. The solvent should be inert, that is to say it should not enter into any chemical reaction with the components, and it should be capable of being removed again on drying after the coating operation. Suitable solvents include, for example, ketones, ethers and esters, such as methyl ethyl ketone, isobutyl methyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, N-methylpyrrolidone, dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 1-methoxy-2-propanol, 1,2-dimethoxyethane, ethyl acetate, n-butyl acetate and ethyl 3-ethoxypropionate.

The solution is applied uniformly to a substrate by means of known coating methods, for example by spin-coating, immersion, knife coating, curtain pouring, brush application or

spraying, especially by electrostatic spraying and reverse-roll coating, or by electrophoretic deposition. It is also possible to apply the photosensitive layer to a temporary flexible support and then coat the final substrate, e.g. a copper-clad circuit board, by transferring the layer by lamination.

The amount applied (layer thickness) and nature of the substrate (layer support) depend upon the desired field of use. The layer thickness range generally includes values of approximately from 0.1 μm to more than 100 μm .

The radiation-sensitive compositions according to the invention can also be irradiated image-wise, in which case they are used as negative resists. They are suitable for electronics (galvanoresists, etch resists, solder resists), for the production of printing plates, such as offset printing plates, flexographic and letterpress printing plates, or screen printing blocks, for the production of stamps, for use in the etching of mouldings or for use as microresists in the production of integrated circuits. The layer supports that are possible and the conditions for processing the coated substrates vary accordingly.

The expression "image-wise irradiation" includes irradiation using a photomask having a pre-determined pattern, e.g. a diapositive, irradiation using a laser beam which is moved over the surface of the coated substrate, for example under computer control, and in that way produces an image, and irradiation with computer-controlled electron beams.

After the image-wise irradiation of the material and prior to development, it may be advantageous to carry out a thermal treatment for a relatively short time. During the thermal treatment only the irradiated areas are thermally cured. The temperatures used are generally from 50 to 150°C, preferably from 80 to 130°C; the duration of the thermal treatment is generally from 0.25 to 10 minutes.

Another field of use for photocuring is metal coating, for example in the application of a finish to metal sheets and tubes, cans or bottle closures, as well as photocuring on plastics coatings, for example of PVC-based floor or wall coverings.

Examples of the photocuring of paper coatings include the application of a colourless finish to labels, record sleeves or book covers.

The invention relates also to the use of a compound of formula I as described hereinbefore as a photoinitiator for photochemically induced, base-catalysed addition or substitution reactions, especially for curing mouldings of composite materials, wherein the radicals R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} and R_{15} and m have the meanings and preferred meanings given hereinbefore.

The invention relates also to the above-mentioned use in the preparation of coatings, moulding materials or photostructured layers.

The composite material usually consists of a self-supporting matrix material, for example woven glass fibres, or alternatively, for example, plant fibres [see K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], which is impregnated with the photohardening formulation. Mouldings made of composite materials that have been produced using the compounds according to the invention have a high degree of mechanical stability and resistance. The compounds according to the invention can also be used as photohardeners in moulding, impregnating and coating materials, as described, for example, in EP 7086. Such materials are, for example, thin-layer resins, on which high demands are made in terms of curing activity and resistance to yellowing, and fibre-reinforced moulding materials, such as planar or longitudinally or transversely corrugated light panels.

Examples and preferred examples of base-catalysed addition and substitution reactions are mentioned hereinbefore.

The invention relates also to a coated substrate that is coated on at least one surface with a composition as described above, and to a method for the photographic production of relief images, wherein a coated substrate is irradiated image-wise and then the non-irradiated portions are removed using a solvent. Of particular interest is the above-mentioned irradiation using a laser beam.

The invention relates also to the use of the compounds according to the invention in the preparation of coatings, moulding materials or photostructured layers.

The invention relates also to polymerised or crosslinked compositions according to the invention.

The following Examples further illustrate the invention. As in the remainder of the description and in the patent claims, unless otherwise indicated parts and percentages relate to weight. When alkyl or alkoxy radicals having more than three carbon atoms are mentioned without reference to their isomeric form, then the respective n-isomers are intended.

The following abbreviations are used in the Examples:

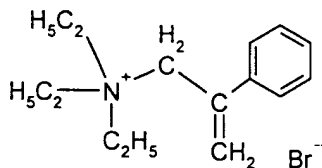
"Ar" denotes aryl, "DMSO" denotes dimethyl sulfoxide, "I.R." denotes infra-red spectra, "¹H NMR" denotes hydrogen nuclear resonance spectra (displacement values quoted in ppm) and "m.p." denotes melting point.

Examples A: Preparation of bromides

General procedure:

One equivalent of the nitrogen base in question is stirred in toluene at room temperature. One equivalent of 3-bromo-2-phenylpropene in toluene is added and the reaction mixture is stirred overnight. The precipitated bromide is filtered off and washed with toluene. The product is obtained in yields of from 60 to 70 %.

Example A1



Analysis calculated for C₁₅H₂₄BrN · 1H₂O: C 56.97; H 8.29; N 4.43. Found: C 56.92; H 8.30; N 4.19.

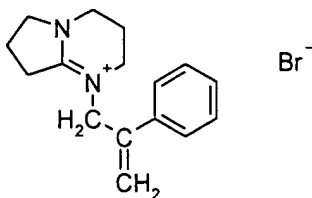
m.p.: 90-93°C.

I.R. (KBr) 1617 cm⁻¹.

¹H NMR (d₆-DMSO): 7.56 (2H, m, ArH), 7.40 (3H, m, ArH), 5.80 (1H, s, =CH), 5.74 (1H, s, =CH), 4.41 (2H, s, N⁺-CH₂), 3.07 (6H, q, J = 7.2Hz), 1.11 (9H, t, J = 7.1Hz).

m/z (ESI-MS) : 218 (ammonium cation); 79 and 81 (bromide anion).

Example A2



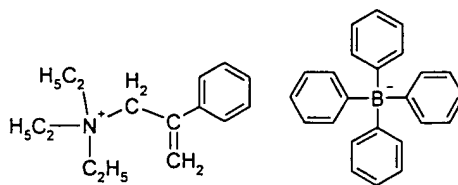
^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.52-7.10 (5H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.24 (1H, s, =CH), 4.56 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.68 (2H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 3.38 (4H, m), 3.01 (2H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 2.05 (4H, m).
 m/z : (ESI-TOF-MS) : 241 (ammonium cation).

Examples B: Preparation of borate salts

General procedure for the preparation of tetraphenylborate salts

One equivalent of the bromide in question is stirred at room temperature in water and one equivalent of an aqueous solution of sodium tetraphenylborate is added. The precipitated tetraphenylborate salt is filtered off, washed with water and dried *in vacuo*. The product is obtained in a yield of 95%.

Example B1



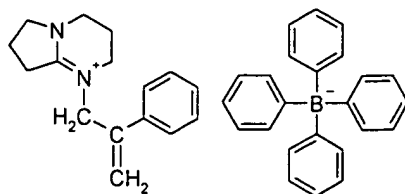
Analysis calculated for $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 81.66; H 8.43; N 2.44. Found: C 81.31; H 7.94; N 2.24.

$m.p.$ = 165-166°C. I.R. (KBr) 1579 cm^{-1} .

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.07 (6H, q, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.10 (9H, t, $J = 7.1\text{Hz}$).

m/z (ESI-TOF-MS) : 218 (ammonium cation); 319 (borate anion).

Example B2



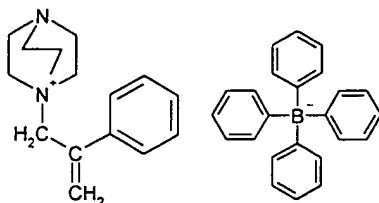
Analysis calculated for $C_{40}H_{41}BN_2 \cdot 0.4H_2O$: C 84.61; H 7.42; N 4.93. Found: C 84.67; H 7.44; N 4.76.

m.p. = 141-142°C.

I.R. (KBr) 1673 cm^{-1} .

1H NMR ($CDCl_3$): 7.33 (11H, m, ArH), 7.10 (2H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.37 (1H, s, =CH), 4.87 (1H, s, =CH), 3.61 (2H, s, N^+-CH_2), 2.92 (2H, t, $J = 7.2Hz$), 2.66 (2H, t, $J = 5.5Hz$), 2.48 (2H, t, $J = 5.8Hz$), 1.93 (2H, t, $J = 7.6Hz$), 1.51 (2H, m), 1.36 (2H, t, $J = 5.7Hz$).
m/z (ESI-MS) : 241 (ammonium cation); 319 (borate anion).

Example B3



Analysis calculated for $C_{39}H_{41}BN_2 \cdot 0.75H_2O$: C 83.34; H 7.62; N 4.98. Found: C 83.36; H 7.49; N 4.66.

m.p. = 222-223°C.

1H NMR (d_6 -DMSO): 7.58 (2H, m, ArH), 7.42 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.92 (8H, m, ArH), 6.78 (4H, m, ArH), 5.93 (1H, s, =CH), 5.71 (1H, s, =CH), 4.43 (2H, s, N^+-CH_2), 3.14 (6H, m), 2.93 (6H, m).

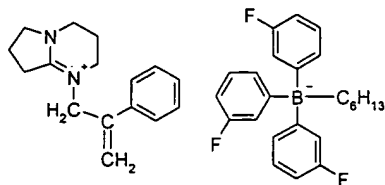
m/z (ESI-TOF-MS) : 229 (ammonium cation); 319 (borate anion).

General procedure for the preparation of the tris(3-fluorophenyl)hexylborate salt:

One equivalent of the bromide in question is stirred at room temperature in water and one equivalent of a methanolic solution of tetramethylammonium tris(3-fluorophenyl)hexylborate

is added. The precipitated tris(3-fluorophenyl)hexylborate salt is filtered off, washed with water and dried *in vacuo*. The product is obtained in a yield of 85%.

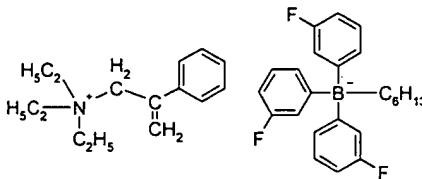
Example B4



^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.43 (5H, m, ArH), 6.96 (9H, m, ArH), 6.53 (3H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.21 (1H, s, =CH), 4.54 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.67 (2H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 3.34 (4H, m), 2.98 (2H, t, $J = 7.8\text{Hz}$), 1.97 (4H, m), 1.57 (6H, br. s.), 0.8 (7H, m).

m/z (ESI-TOF-MS) : 241 (ammonium cation); 381 (borate anion).

Example B5



Analysis calculated for $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{BF}_3\text{N}$: C 78.12; H 8.24; F 9.50; N 2.33. Found: C 77.90; H 8.32; F 9.41; N 2.80.

m.p. = 72-74°C.

I.R. (KBr) 1594 cm^{-1} .

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 6.95 (6H, m, ArH), 6.78 (3H, m, ArH), 6.55 (3H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.07 (6H, q, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.12 (15H, m), 0.80 (7H, m).

m/z (ESI-TOF-MS) : 218 (ammonium cation); 381 (borate anion).

Application Example C

Example C1:

A composition is prepared by mixing the following components:

| | |
|-------------|---|
| 100.0 parts | epoxyphenol novolak (^{RTM} GY1180; Ciba Spezialitätenchemie) |
| 200.0 parts | polyacrylate containing carbonyl groups (^{RTM} CARBOSET 525; B.F. Goodrich) |
| 9.0 parts | latent base (=3%) |
| 1.5 parts | isopropylthioxanthone (ITX) (=0.5%) |
| 500.0 parts | acetone |

The formulation so obtained is applied to an aluminium sheet using a 100 µm spiral applicator and is dried at 50°C for 15 minutes. There is applied to that layer a polyester film and then a standardised test negative having 21 steps of different optical density (Stouffer wedge). The specimen is covered with a second UV-transparent film and pressed onto a metal plate by vacuum. The irradiation is carried out in a first series of tests for 80 seconds, and in a second series of tests for 160 seconds, and in a third series of tests for 320 seconds at a distance of 60 cm using a 3kW metal halide lamp (ORC SMX3000). After irradiation, the films and the mask are removed and the irradiated layer is developed in ethanol for 5 minutes in an ultrasound bath at 23°C. The drying is carried out at 120°C for 5 minutes in a circulating air oven. The sensitivity of the initiator system used is characterised by the number of the last wedge step imaged tack-free. The higher the number of steps, the more sensitive the system tested.

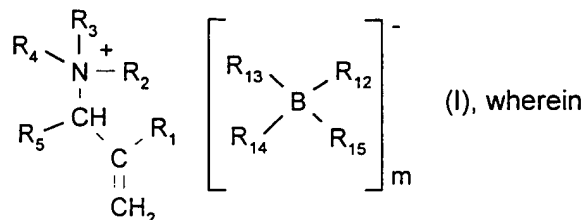
The results are shown in Table 1.

Table 1

| photoinitiator from Example | number of imaged steps after | | |
|--------------------------------|------------------------------|----------|----------|
| | 80 sec. | 160 sec. | 320 sec. |
| B1 | 11 | 13 | 15 |
| B2 | 9 | 11 | 13 |

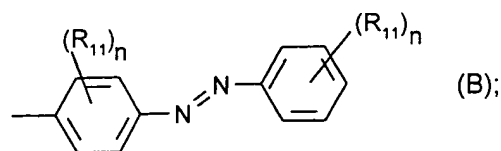
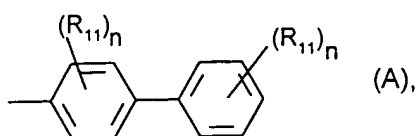
Patent Claims

1. A compound of formula (I)

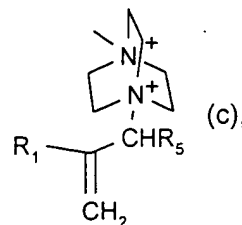
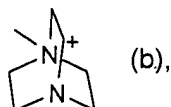
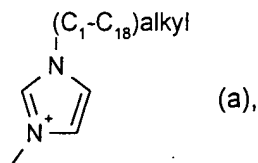


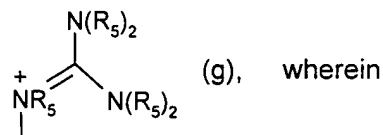
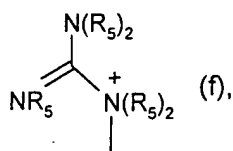
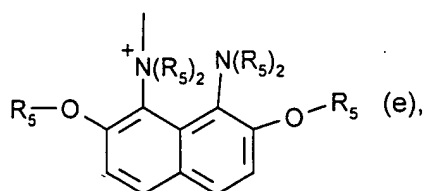
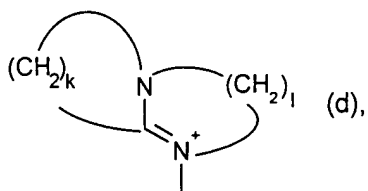
m is 1 or 2 and corresponds to the number of positive charges of the cation;

R_1 is phenyl, naphthyl, phenanthryl, anthracyl, pyrenyl, 5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthyl, thienyl, benzo[b]thienyl, naphtho[2,3-b]thienyl, thianthrenyl, dibenzofuryl, chromenyl, xanthenyl, thioxanthenyl, phenoxathiinyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, indoliziny, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinoliziny, isoquinolyl, quinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalinyl, quinazolinyl, cinnolyl, pteridinyl, carbazolyl, β -carbolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl, terphenyl, stilbenyl, fluorenyl or phenoxazinyl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , N_3 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $\text{C}(\text{O})\text{R}_9$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{10}$ or by halogen, or R_1 is a radical of formula A or B



R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen, C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl or phenyl or, independently of one another, R_2 and R_3 and/or R_4 and R_3 form a C_2 - C_{12} alkylene bridge; or R_2 , R_3 , R_4 , together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a phosphazene base of the type P_1 , P_2 , P_4 or a group of the structural formula (a), (b), (c), (d), (e), (f) or (g)





k and l are each independently of the other a number from 2 to 12;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 and R_{10} are each independently of the others hydrogen or C_1 - C_{18} alkyl;

R_{11} is C_1 - C_{18} alkyl, C_2 - C_{18} alkenyl, C_2 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ or halogen; and

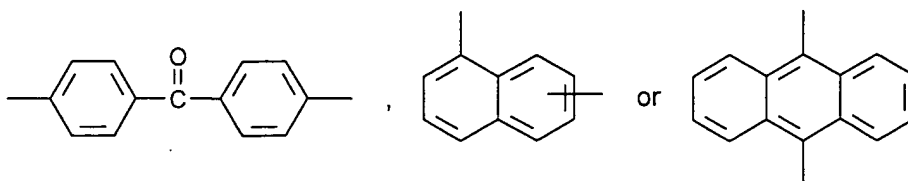
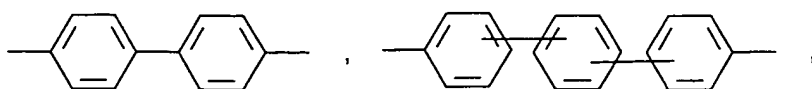
n is 0 or a number 1, 2 or 3;

R_{12} , R_{13} and R_{14} are phenyl or another aromatic hydrocarbon, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ or by halogen;

R_{15} is C_1 - C_{18} alkyl, phenyl or another aromatic hydrocarbon, the phenyl and aromatic hydrocarbon radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_3 - C_{18} alkenyl, C_3 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ or by

halogen, or R_{15} is a radical $-X-B \begin{matrix} R_{12} \\ R_{13} \end{matrix}$; and

X is C_1 - C_{20} alkylene, C_2 - C_{20} alkylene interrupted by $-O-$, $-S-$ or NR_8 , or X is ,



2. A compound according to claim 1, wherein R_1 is phenyl, naphthyl, pyrenyl, thioxanthyl or phenothiazinyl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1-C_{18} -alkyl, C_1-C_{18} haloalkyl, NR_6R_7 , CN, NO_2 , SR_8 or by OR_8 .

3. A compound according to claim 1, wherein R_2 , R_3 and R_4 are each independently of the others hydrogen or C_1-C_{18} alkyl, R_2 and R_3 and/or R_4 and R_3 , independently of one another, form a C_2-C_{12} alkylene bridge; or

R_2 , R_3 , R_4 , together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a group of the structural formula (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) or (h) or a phosphazene base of the type P_1 , P_2 or P_4 .

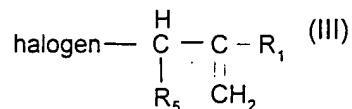
4. A compound according to claim 1, wherein R_2 , R_3 and R_4 C_1-C_{18} alkyl, together with the nitrogen atom, form a group of the structural formula (a), (b), (c), (d) or (e).

5. A compound according to claim 1, wherein R_{12} , R_{13} and R_{14} are phenyl, biphenyl, naphthyl, anthracyl or phenanthryl, those radicals being unsubstituted or mono- or poly-substituted by C_1-C_{18} alkyl, C_1-C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 or by halogen, and R_{15} is C_1-C_{18} alkyl, unsubstituted phenyl or phenyl mono- or poly-substituted by C_1-C_{18} alkyl, C_1-C_{18} haloalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 or by halogen.

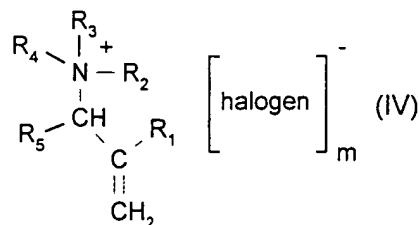
6. A process for the preparation of a compound of formula I wherein, in a first step, a nitrogen base of formula II



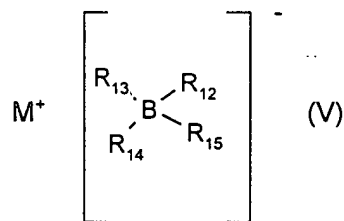
is reacted with an α -haloalkene of formula III



to form a compound of formula IV



and, in a second step, the compound of formula IV is reacted with a compound of formula V



to form a compound of formula I wherein

halogen is bromine or iodine and

M is sodium, potassium or ammonium, and the radicals

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₂, R₁₃, R₁₄ and R₁₅ are as defined in claim 1.

7. A composition comprising

A) at least one compound of formula (I)

B) at least one organic compound that is capable of a base-catalysed addition or substitution reaction.

8. A composition according to claim 7, wherein component B) is an anionically polymerisable or crosslinkable organic material.

9. A composition according to claim 7, wherein component B) is one of the following systems:

- a) an acrylate copolymer having alkoxy silane or alkoxy siloxane side groups;
- b) a two-component system consisting of a hydroxy-group-containing polyacrylate and/or polyester and an aliphatic or aromatic polyisocyanate;
- c) a two-component system consisting of a functional polyacrylate and a polyepoxide, the polyacrylate containing carboxy or anhydride groups;

- d) a two-component system consisting of a fluorine-modified or silicone-modified hydroxy-group-containing polyacrylate or polyester and an aliphatic or aromatic polyisocyanate;
- e) a two-component system consisting of a (poly)ketimine and an aliphatic or aromatic polyisocyanate;
- f) a two-component system consisting of a (poly)ketimine and an unsaturated acrylate resin or an acetoacetate resin or methyl- α -acrylamido-methylglycolate;
- h) a two-component system consisting of a (poly)oxazolidine and an anhydride-group-containing polyacrylate or an unsaturated acrylate resin or a polyisocyanate;
- i) a two-component system consisting of an epoxy group-containing polyacrylate and a carboxy-group-containing polyacrylate;
- l) a polymer based on an allyl-glycidyl ether;
- m) a two-component system consisting of a (poly)alcohol and a (poly)isocyanate;
- n) a two-component system consisting of an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound and a compound having activated CH_2 groups.

10. A composition according to claim 7, wherein component B) is one of the following systems:

- b) a two-component system consisting of a hydroxy-group-containing polyacrylate and/or polyester and an aliphatic or aromatic polyisocyanate;
- c) a two-component system consisting of a functional polyacrylate and a polyepoxide, the polyacrylate containing carboxy or anhydride groups;
- i) a two-component system consisting of an epoxy-group-containing polyacrylate and a carboxy-group-containing polyacrylate;
- m) a two-component system consisting of a (poly)alcohol and a (poly)isocyanate;
- n) a two-component system consisting of an α,β -ethylenically unsaturated carbonyl compound and a compound having activated CH_2 groups.

11. A composition according to claim 7, wherein component B is an epoxy resin or a mixture of different epoxy resins.

12. A composition according to claim 7, wherein component A) is present in an amount of from 0.01 to 10 % by weight based on component B).

13. A composition according to claim 7 that in addition comprises a sensitizer selected from the thioxanthone, oxazine, acridine, phenazine and rhodamine group.

14. A method of carrying out a base-catalysed reaction, which comprises irradiating a composition according to claim 7 with light of a wavelength of from 200 nm to 650 nm.

15. A method according to claim 14, wherein heating is carried out during or after the irradiation.

16. The use of an organic compound of formula I as a photoinitiator for photochemically induced base-catalysed addition or substitution reactions.

17. The use of an organic compound of formula I in the preparation of coatings, moulding materials or photostructured layers.

18. A coated substrate that is coated on at least one surface with a composition according to claim 7.

19. A polymerised or crosslinked composition according to claim 7.

Abstract

The invention relates to α -ammonium alkenes, iminium alkenes and amidinium alkenes in the form of their tetraaryl- or triaryl-alkylborate salts that can be converted photochemically into amines, imines or amidines, and to a process for the preparation thereof. The invention relates also to compositions polymerisable or crosslinkable under basic conditions comprising such α -ammonium alkenes, iminium alkenes or amidinium alkenes in the form of their tetra- or tri-arylalkylborate salts, to a method of carrying out photochemically induced, base-catalysed reactions, and to the use of such compounds as photoinitiators for base-catalysed reactions.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 : C07C 211/63, G03F 7/027, 7/004, C07D 471/04, 471/08 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10964 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05790 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1999 (10.08.99) (30) Prioritätsdaten: 98810819.7 21. August 1998 (21.08.98) EP (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUDIN, Gisèle [CH/CH]; Chemin des Fauvettes 14, CH-1470 Estavayer-le-Lac (CH). TURNER, Sean, Colm [US/US]; 1514 Central St. #DD3, Evanston, IL 60201 (US). CUNNINGHAM, Allan, Francis [US/US]; 19 Lake Drive, Somers, NY 10589 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: PHOTOACTIVATABLE BASES CONTAINING NITROGEN (54) Bezeichnung: PHOTOAKTIVIERBARE STICKSTOFFHALTIGE BASEN (57) Abstract <p>The invention relates to α-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof which can be photochemically converted into amines, imines or amidines, in addition to a method for the production thereof. The invention also relates to basically polymerisable or cross-linkable compositions containing said α-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof, a method for carrying out photochemically induced, basically catalysed reactions and the use thereof as photoinitiators for basally catalysed reactions.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft α-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze, welche photochemisch in Amine, Imine oder Amidine umgewandelt werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Weitere Gegenstände der Erfindung sind basisch polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen, enthaltend diese α-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetra- oder Triarylalkylboratsalze, ein Verfahren zur Durchführung photochemisch induzierter, basisch katalysierter Reaktionen sowie deren Verwendung als Photoinitiatoren für basisch katalysierte Reaktionen.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Photoaktivierbare stickstoffhaltige Basen

Die Erfindung betrifft α -Amonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in der Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylborat-Salze, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie zu deren photochemischer Spaltung unter Bildung eines Amins, Imins oder Amidins und ihrer Verwendung in basenkatalysiert vernetzbaren Systemen oder Hybridsystemen (sowohl radikalisch als auch basenkatalysiert polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen).

α -Ammoniumalken-Salze, insbesondere 2-Arylallylammonium-Salze, sind bereits beispielsweise in US 3539632, J. Org. Chem. 52 (16) (1987), 3683 oder in J. Am. Chem. Soc. 101 (11) (1979), 3097, beschrieben.

Neben radikalisch polymerisierbaren Oligomeren oder Monomeren sind vor allem für photolithographische Verfahren basisch katalysierbare Systeme bekannt geworden. Diese Systeme benötigen einen Photoinitiator, der bei der Belichtung eine Base abgespaltet. R. MacKean et al., Polym. Mater. Sci. Eng. (1992), 66, 237-238 berichten beispielsweise über Photostrukturierung von Polyimid, wobei als Photoinitiatoren spezifische Carbamate eingesetzt werden.

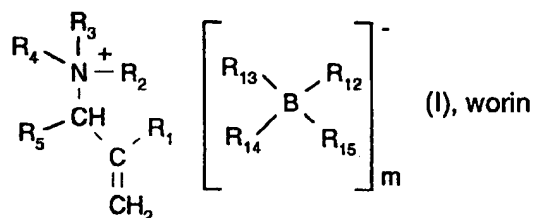
Die photolytische Generation von Basen und Photopolymerisationsreaktionen mit diesen Basen sind auch beschrieben, wobei Gebrauch gemacht wird von verschiedenen Typen von photolabilen Verbindungen, z.B. Carbamaten (Cameron et al., US Patent 5545509 und darin zitierte Referenzen; Cameron und Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303), α -Keto-Carbamate (Cameron et al., J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 12925), O-Acyloxime (Tsunooka et al., J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177), Formamide (Nishikubo et al., Polym. J. (1993) 25, 421; idem, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013) und Co-Amin-Komplexe (C. Kotal et al. J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bestimmte α -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze bei der Belichtung mit sichtbarem Licht oder UV-Licht eine Amin-, Imin- oder Amidinogruppe abgespalten. Diese Gruppen sind genügend basisch, um eine Vielzahl von basisch katalysierbaren Reaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen, auszulösen. Die Verbindungen weisen eine hohe Empfind-

lichkeit auf und je nach Wahl des Substitutionsmusters kann das Absorptionsspektrum in einem weiten Bereich variiert werden.

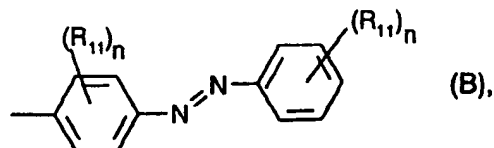
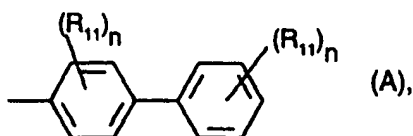
Die Verbindungen ermöglichen es, sogenannte Eintopfsysteme mit basisch katalysierbaren Oligomeren oder Monomeren herzustellen, die eine ausserordentlich hohe Lagerstabilität aufweisen. Erst nach der Belichtung wird beispielsweise eine Polymerisation ausgelöst. Die Systeme können vollständig oder weitgehend lösungsmittelfrei formuliert werden, da die Verbindungen in den Monomeren oder Oligomeren ohne Beeinflussung gelöst werden können. Der aktive Katalysator entsteht erst nach der Belichtung. Diese Systeme können für viele Zwecke eingesetzt werden, wie zum Beispiel für Lackierungen, Beschichtungen, Formmassen oder photolithographische Abbildungen.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I)



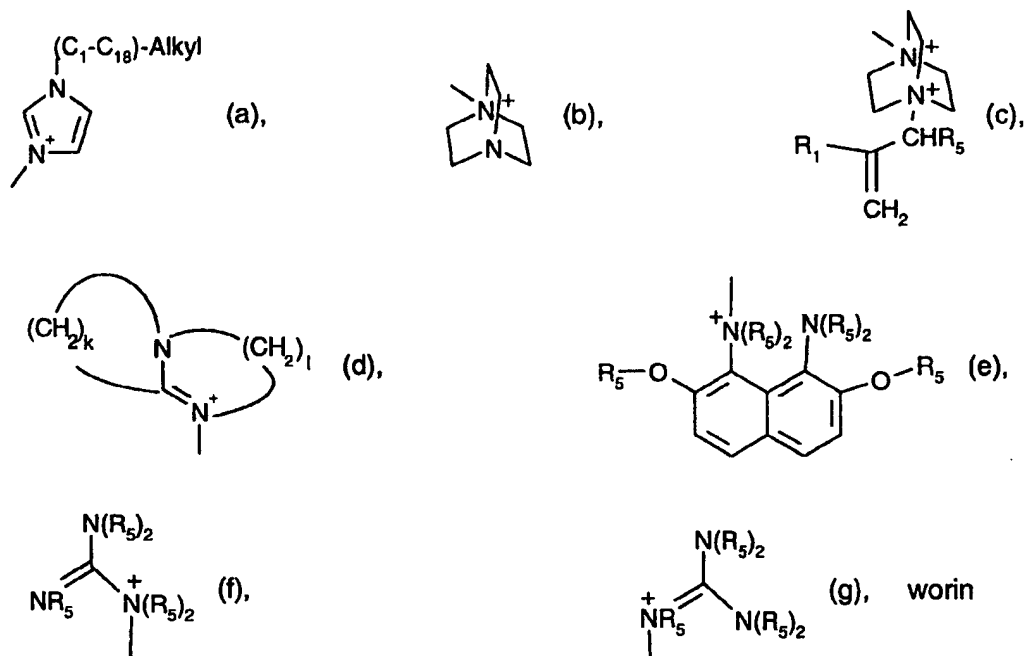
m 1 oder 2 ist und der Anzahl positiver Ladungen des Kations entspricht;

R₁ Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyll, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkinyll, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, NO₂, NR₆R₇, N₃, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R₁ einen Rest der Formeln A oder B



bedeutet;

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl oder Phenyl sind oder unabhängig voneinander R_2 und R_3 und/oder R_4 und R_3 eine C_2 - C_{12} -Alkylenbrücke bilden; oder R_2 , R_3 , R_4 mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Phosphazenen-Base vom Typ P_1 , P_2 , P_4 oder eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) oder (g) bilden



k und l unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten;

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind;

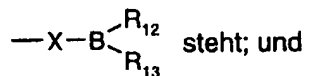
R_{11} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_2 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ oder Halogen ist; und

n 0 oder eine Zahl 1, 2 oder 3 ist;

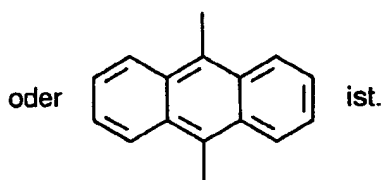
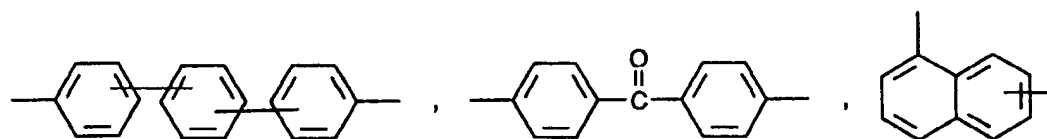
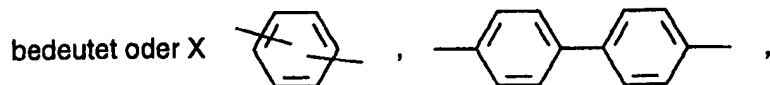
R_{12} , R_{13} und R_{14} für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind;

R_{15} C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, wobei die Reste Phenyl und aromatischer Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkynyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$,

C(O)OR₁₀ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R₁₅ für einen Rest



X C₁-C₂₀-Alkylen, C₂-C₂₀-Alkylen, welches durch -O-, -S- oder NR₈ unterbrochen ist,



Durch die Wahl des aromatischen oder heteroaromatischen Rest R₁ sowie des jeweiligen Borat-Anions lässt sich das Maximum der Absorption in einem weiten Bereich variieren und damit die Photoempfindlichkeit der Verbindungen vom UV bis in den Tageslichtbereich hinein verschieben.

Alkyl in den verschiedenen Resten mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl.

Bevorzugt ist Alkyl mit 1 bis 12 oder 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-

butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl.

Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propinyl ($\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$), 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl, oder n-2-Octadecinyl. Bevorzugt ist Alkynyl mit 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ -Alkylenbrücke bedeutet Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen oder Dodecylen.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Beispiele für $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ -Halogenalkyl sind ganz oder teilweise halogeniertes $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ -Alkyl. Beispiele hierfür sind die Stellungsisomeren von Mono- bis Decafluorpentyl, Mono- bis Octafluorbutyl, Mono- bis Hexafluorpropyl, Mono- bis Tetrafluorethyl sowie Mono- und Difluormethyl sowie die entsprechenden Chlor, Brom und Iod Verbindungen. Bevorzugt sind die perfluorierten Alkylreste. Beispiele hierfür sind Perfluorpentyl, Perfluorbutyl, Perfluorpropyl, Perfluorethyl und insbesondere Trifluormethyl.

Beispiele für die NR_6R_7 Aminogruppe sind die jeweiligen Monoalkyl- oder Dialkylaminogruppen wie Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Octadecylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Di-n-butylamino, Di-isobutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder Dioctadecylamino. Weitere Dialkylaminogruppen sind solche, bei denen die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Methylethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Isopropyl-n-butylamino oder Isopropylisobutylamino.

Die Alkoxygruppe OR_8 mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z.B. 1 bis 6 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

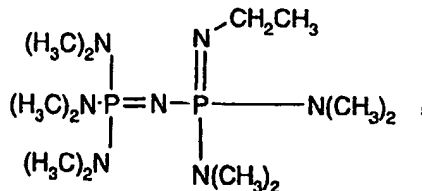
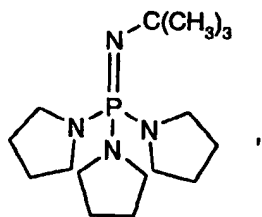
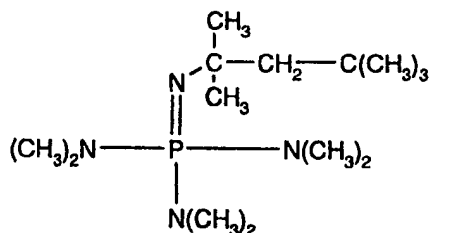
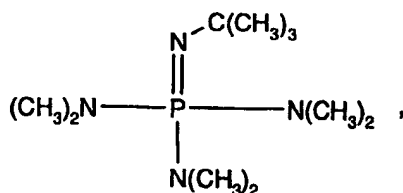
Beispiele für die Thioalkylgruppe SR_8 sind Thiomethyl, Thioethyl, Thiopropyl, Thiobutyl, Thio-pentyl, Thiohexyl, Thioheptyl, Thiooctyl oder Thiooctadecyl, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können.

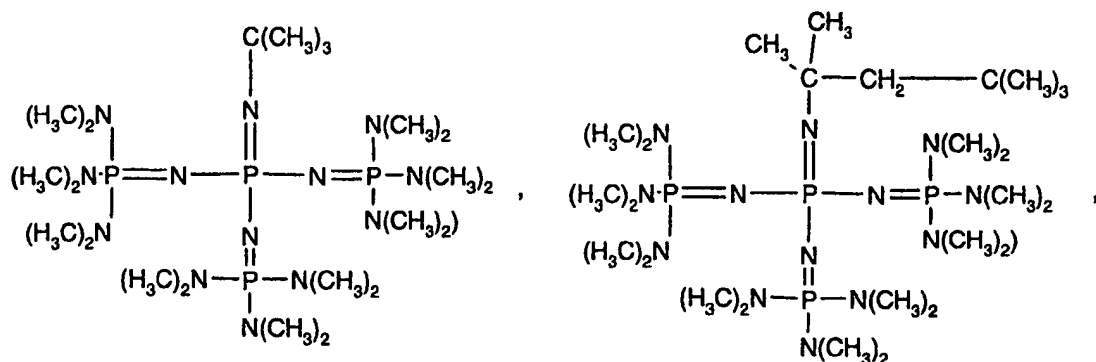
Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie z.B. in den erfindungsgemässen Verbindungen (R_{12} , R_{13} , R_{14} oder R_{15}) enthalten sein können, können z.B. ein oder mehrere, insbesondere ein oder zwei, Heteroatome enthalten. Als Heteroatome kommen z.B. N, O, P oder S, bevorzugt N oder O, in Frage. Beispiele für aromatische Kohlenwasserstoffe sind: Phenyl, α - und β -Naphthyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m-, p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Furan-2-yl oder Furan-3-yl, Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl, Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl, Chinolyl oder Isochinolyl.

Beispiele für den Rest R_1 sind Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Stilbenyl, Terphenyl, Fluorenyll, Phenoxazinyl, Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, Bromphenyl, Toluyll, Xylyll, Mesityll, Nitrophenyl, Dimethylaminophenyl, Diethylaminophenyl, Aminophenyl, Diamionophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenylamino-4-naphthyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 1-Methoxy-2-naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 1-Dimethylamino-2-naphthyl, 1,2-Dimethyl-4-naphthyl, 1,2-Dimethyl-6-naphthyl, 1,2-Dimethyl-7-naphthyl, 1,3-Dimethyl-6-naphthyl, 1,4-Dimethyl-6-naphthyl, 1,5-Dimethyl-2-naphthyl, 1,6-Dimethyl-2-naphthyl, 1-Hydroxy-2-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Dihydroxy-2-naphthyl, 7-Phenanthryll, 1-Anthryll, 2-Anthryll, 9-Anthryll, 3-Benzo[b]thienyl, 5-Benzo[b]thienyl, 2-Benzo[b]thienyl, 4-Dibenzofuryll, 4,7-Dibenzofuryll, 4-Methyl-7-dibenzofuryll, 2-Xanthenyl, 8-Methyl-2-xanthenyl, 3-Xanthenyl, 2-Phenoxathiinyl, 2,7-Phenoxathiinyl, 2-Pyrrolyll, 3-Pyrrolyll, 5-Methyl-3-pyrrolyll, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Methyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-5-imidazolyl, 3-Pyrazolyl, 1-Methyl-3-pyrazolyl, 1-

Propyl-4-pyrazolyl, 2-Pyrazinyl, 5,6-Dimethyl-2-pyrazinyl, 2-Indolizinyl, 2-Methyl-3-isoindolyl, 2-Methyl-1-isoindolyl, 1-Methyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indolyl, 1,5-Dimethyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indazolyl, 2,7-dimethyl-8-purinyl, 2-Methoxy-7-methyl-8-purinyl, 2-Chinolizinyl, 3-Isochinolyl, 6-Isochinolyl, 7-Isochinolyl, Isochinolyl, 3-Methoxy-6-isochinolyl, 2-Chinolyl, 6-Chinolyl, 7-Chinolyl, 2-Methoxy-3-chinolyl, 2-Methoxy-6-chinolyl, 6-Phthalazinyl, 7-Phthalazinyl, 1-Methoxy-6-phthalazinyl, 1,4-Dimethoxy-6-phthalazinyl, 1,8-Naphthyridin-2-yl, 2-Chinoxaliny, 6-Chinoxaliny, 2,3-Dimethyl-6-chinoxaliny, 2,3-Dimethoxy-6-chinoxaliny, 2-Chinazoliny, 7-Chinazoliny, 2-Dimethylamino-6-chinazoliny, 3-Cinnoliny, 6-Cinnoliny, 7-Cinnoliny, 3-Methoxy-7-cinnoliny, 2-Pteridiny, 6-Pteridiny, 7-Pteridiny, 6,7-Dimethoxy-2-pteridiny, 2-Carbazolyl, 3-Carbazolyl, 9-Methyl-2-Carbazolyl, 9-Methyl-3-Carbazolyl, β -Carbolin-3-yl, 1-Methyl- β -carbolin-3-yl, 1-Methyl- β -Carbolin-6-yl, 3-Phenanthridiny, 2-Acridiny, 3-Acridiny, 2-Perimidiny, 1-Methyl-5-perimidiny, 5-Phenanthroliny, 6-Phenanthroliny, 1-Phenaziny, 2-Phenaziny, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 2-Phenothiaziny, 3-Phenothiaziny, 10-Methyl-3-phenothiaziny, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Methyl-3-furazany, 2-Phenoxaziny oder 10-Methyl-2-phenoxaziny.

Beispiele für Phosphazen-Basen vom Typ P₁, P₂ oder P₄ sind



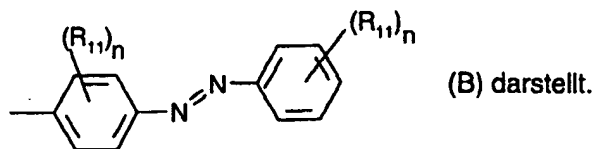
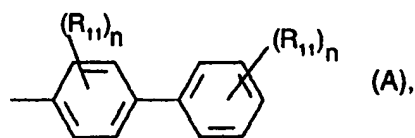


wobei die Phosphazenbasen sowohl über den Iminstickstoff als auch über eines der tertiären Stickstoffatome an die CH_2 -Gruppe des Alkens gebunden sein können.

Bevorzugt sind sie über eines der tertiären Stickstoffatome an die CH_2 -Gruppe des Ketons gebunden.

Phosphazenbasen vom Typ P_1 , P_2 oder P_4 sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in Chemikalienkatalogen angeboten. Beispiele für diese Nomenklatur sind ausserdem in Angew. Chem. 1993, 105, 1420 beschrieben.

Bevorzugt bedeutet R_1 Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthy, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indoliziny, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinoliziny, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazoliny, Cinnoliny, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carboliny, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthroliny, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkinyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , N_3 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , C(O)R_9 , C(O)OR_{10} oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind; oder R_1 einen Rest der Formeln A oder B



Besonders bevorzugt bedeutet R_1 Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NR_6R_7 , CN, NO_2 , SR_8 oder OR_8 ein- oder mehrfach substituiert sind.

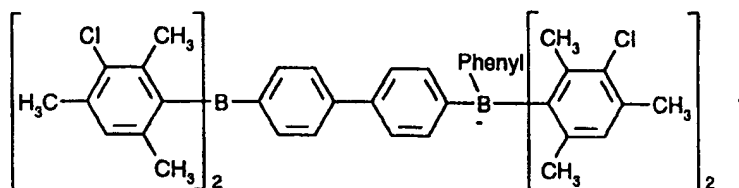
Bevorzugt bedeuten R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder es bilden unabhängig voneinander R_2 und R_3 und/oder R_4 und R_3 eine C_2 - C_{12} -Alkylenbrücke; oder R_2 , R_3 , R_4 bilden mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), wie vorstehend angegeben, oder eine Phosphazenen-Base vom Typ P_1 , P_2 oder P_4 .

k und l bedeuten unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12, bevorzugt bedeuten sie eine Zahl von 2 bis 6.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl sind oder R_2 , R_3 , R_4 mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d) oder (e), wie vorstehend angegeben, bilden.

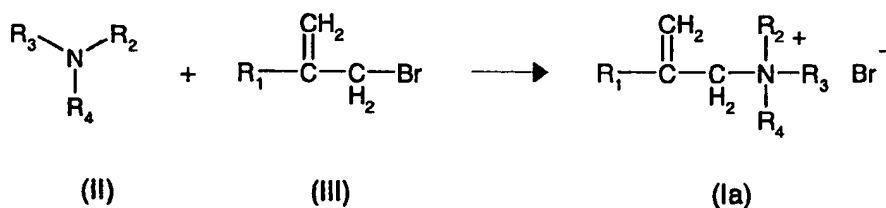
Bevorzugt bedeuten R_{12} , R_{13} , R_{14} Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 , oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind und R_{15} bedeutet C_1 - C_{18} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 oder Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl.

Geeignete Boratanionen zum Stickstoffbasenkation in den Verbindungen der Formel I sind beispielsweise auch US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472, EP 775706 zu entnehmen. Beispiele sind Triphenylbutylborat, Triphenylhexylborat, Triphenylmethylborat, Dimesityl-phenyl-methyl- oder -butylborat, Di(bromomesityl)-phenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(3-fluorphenyl)-hexylborat, Tris(3-fluorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Dichloromesityl-phenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(dichloromesityl)-methylborat, Tris(3-chlorphenyl)-hexylborat, Tris(3-chlorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3-bromphenyl)-hexylborat, Tris(3-bromphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3,5-difluorphenyl)-hexylborat, Dimesityl-biphenyl-butylborat, Dimesityl-naphthylmethyl- oder -butylborat, Di(o-tolyl)-9-anthracyl-methyl- oder -butylborat, Dimesityl-9-phenanthryl-phenyl- oder -butylborat oder

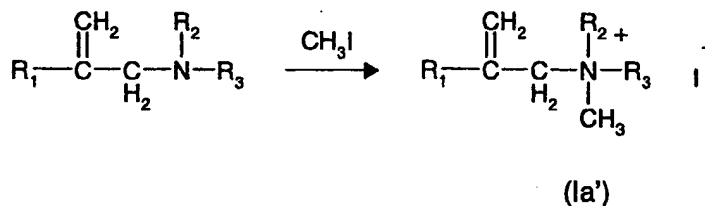


Die Herstellung dieser Anionen ist in den vorstehend genannten Publikationen beschrieben.

Die Herstellung der Bromide oder Jodide der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I (=Formel Ia, bzw. Ia') erfolgt beispielsweise durch Umsetzung eines Amins der Formel II mit einem α -Halogenalken der Formel III



Die Herstellung der Halogenide kann beispielsweise auch durch Alkylierung eines aromatisch substituierten α -Aminoalkens erfolgen:



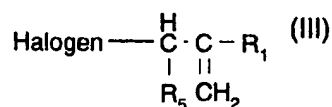
Aus den entsprechenden Halogeniden der erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich durch Anionenaustauschreaktionen die jeweiligen Borate erhalten. Die Reaktion kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Wasser, Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

Die Reaktion wird zweckmässig in einem Temperaturbereich von -10°C bis $+100^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bevorzugt wird sie bei 10°C bis 50°C durchgeführt.

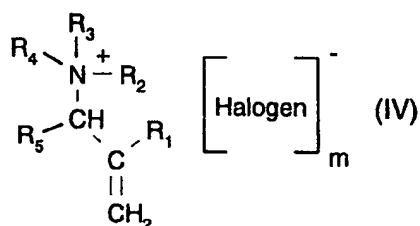
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, wobei in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II



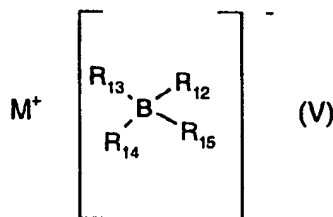
mit einem α -Halogenalken der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt die Verbindungen der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin

Halogen Brom oder Iod bedeutet und

M Na, K oder Ammonium ist, und die Reste

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ die vorstehend angegebenen Bedeutungen einschliesslich der Bevorzugungen haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie vorstehend beschrieben, und

B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

Als Komponente B) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kommen beispielsweise Epoxysysteme in Frage. Für die Herstellung von erfindungsgemässen härtbaren Ge-

mischen mit Epoxidharzen als Komponente B) eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für solche Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. β -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-(β -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und Epichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessende Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ab oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie von Novolaken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C₁-C₉-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, solche der oben genannten Art.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl-oxo)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidyl-ether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxopropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxo-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Als Komponente B) können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Erfindungsgemäss ist daher auch eine Zusammensetzung, worin die Komponente B) ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.

Die basenkatalysierte Additions-oder Substitutionsreaktion kann mit niedermolekularen Verbindungen (Monomeren), mit Oligomeren, mit polymeren Verbindungen oder mit einem Gemisch dieser Verbindungen durchgeführt werden. Beispiele für Reaktionen, die sowohl an Monomeren als auch an Oligomeren/Polymere mit den erfindungsgemässen Photoinitiatoren durchgeführt werden können, sind die Knoevenagel-Reaktion oder die Michael-Addition.

Von besonderer Bedeutung sind Zusammensetzungen, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist.

Das organische Material kann in Form von einfach- oder mehrfach-funktionellen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren vorliegen.

Besonders bevorzugte oligomere/polymere Systeme sind Bindemittel bzw. Lacksysteme wie sie in der Beschichtungsindustrie üblich sind.

Beispiele für solche basisch katalysierbare Bindemittel, bzw. Lacksysteme sind:

- a) Acrylatcopolymere mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen, beispielsweise die im US 4772672 oder US 4444974 beschriebenen Polymeren;
- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- d) Zweikomponentensysteme aus fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- e) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- f) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und ungesättigten Acrylatharzen oder Acetoacetatharzen oder Methyl- α -acrylamido-methylglykolat;
- h) Zweikomponentensysteme aus (Poly)oxazolidinen und anhydridgruppenhaltigen Polyacrylaten oder ungesättigten Acrylatharzen oder Polyisocyanaten;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- l) Polymere auf Basis von Allyl-glycidylether;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat;
- n) Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können, wie dies beispielsweise in der EP 161697 für (Poly)malonatgruppen beschrieben ist. Andere Verbindungen mit aktivierten CH_2 -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cyaanoacetate.

Innerhalb dieser basisch katalysierbaren Bindemittel sind folgende besonders bevorzugt:

- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;

- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat, und
- n) Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte CH_2 -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten CH_2 -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können. Andere Verbindungen mit aktivierten CH_2 -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cianoacetate.

Zweikomponentensysteme aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem (Poly)malonat sowie deren Herstellung sind in der EP 161687 beschrieben. Die Malonatgruppe kann dabei in einem Polyurethan, Polyester, Polyacrylat, Epoxidharz, Polyamid oder Polyvinyl Polymer entweder in der Hauptkette oder in einer Seitenkette gebunden sein. Als α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung kann jede durch eine Carbonylgruppe aktivierte Doppelbindung eingesetzt werden. Beispiele sind Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure. In den Estergruppen können auch zusätzliche Hydroxylgruppen vorhanden sein. Auch Di- und Triester sind möglich.

Typisch sind zum Beispiel Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacrylat. Anstelle der Acrylsäure können auch andere Säuren und deren Ester oder Amide verwendet werden wie zum Beispiel Crotonsäure oder Zimtsäure.

Die Komponenten des Systems reagieren unter Basenkatalyse bei Raumtemperatur miteinander und bilden ein vernetztes Beschichtungssystem, welches für viele Anwendungen geeignet ist. Aufgrund seiner bereits guten Witterungsbeständigkeit ist es zum Beispiel auch für Aussenanwendungen geeignet und kann bei Bedarf zusätzlich durch UV-Absorber und andere Lichtschutzmittel stabilisiert werden.

Die Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator, Komponente A), vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B).

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator, Komponente A), verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vor-

zeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, welche den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind nachfolgend angegeben.

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-1, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethyl-hexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-

methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2, 2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

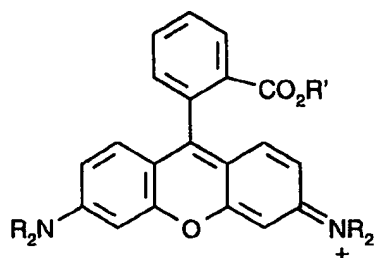
8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isocetyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Beispiele für weitere Zusätze sind:

Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Neben den vorstehend angegebenen Additiven können noch zusätzliche Coinitiatoren vorhanden sein. In der Regel handelt es sich dabei um Farbstoffe, die beispielsweise durch Energieübertragung oder Elektronenübertragung die Gesamtquantenausbeute verbessern. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z.B. Triarylmethane, z.B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z.B. Methylene Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z.B. Safranin, und Rhodamine der Formel



worin R für Alkyl- oder Arylreste steht und R' Wasserstoff, einen Alkyl- oder Arylrest darstellt, z.B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violamin R, ausserdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

Bevorzugt sind Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine und Rhodamine.

Ebenfalls geeignet sind in diesem Zusammenhang Kombinationen von Farbstoffen mit Boraten wie sie beispielsweise in US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472 und EP 775706 beschrieben sind.

Neben den vorstehend beschriebenen basisch katalysierbaren (härtbaren) Bindemitteln, Komponente B), kann die Zusammensetzung auch noch weitere Bindemittel enthalten. Möglich sind zum Beispiel weitere olefinisch ungesättigte Verbindungen. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxy-

ethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Werden solche radikalisch härtbaren Monomeren, Oligomeren/Polymeren zusätzlich verwendet, so ist es zweckmässig, aber nicht unbedingt erforderlich, einen weiteren radikalisch zerfallenden Photoinitiator zuzusetzen. Solche Photoinitiatoren sind bekannt und werden grosstechnisch hergestellt. Beispiele sind Benzophenon, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketone, Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenone, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, Ferrocene oder Titanocene.

Beispiele sind in der EP 284561 genannt. Derartige Polymersysteme, bei denen die Härtung/Vernetzung nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt, werden auch als Hybridsysteme bezeichnet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch nicht reaktive Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des nicht reaktiven Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des nicht reaktiven Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und den hierfür geforderten Eigenschaften wie zum Beispiel Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2000000, bevorzugt 10000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolteterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine erfindungsgemässe Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben, mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.

In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird. Auf diese Weise lässt sich die Vernetzungsreaktion vielfach noch beschleunigen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarotbereich (ca. 20000 nm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine

grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtenden Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind auch Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser. Auch Laser im sichtbaren Bereich oder im IR-Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien und die Möglichkeit der Anpassung eines Farbstoffes als Coinitiator an die Laserlinie sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke eingesetzt werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als Pulverlack, als tageslichthärthbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographieverfahren, wie es z.B. in US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Pre-

polymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Raketbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca. 0,1 μm bis mehr als 100 μm .

Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen können auch bildmässig belichtet werden. Sie finden dann Anwendung als Negativresists. Sie eignen sich für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten, Flexo- und Hochdruckplatten oder Siebdruckformen, die Herstellung von Stempeln, den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50-150°C, bevorzugt bei 80-130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel I, wie vorstehend beschrieben, als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen, insbesondere zur Härtung von Formteilen aus

Verbundmassen, worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} und m die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die vorstehend genannte Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.

Die Verbundmasse besteht in der Regel aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtingsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z.B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten.

Beispiele und Bevorzugungen für basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen sind vorstehend genannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die vorstehend erwähnte Belichtung mittels eines Laserstrahls.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind polymerisierte oder vernetzte erfindungsgemässe Zusammensetzungen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit

mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

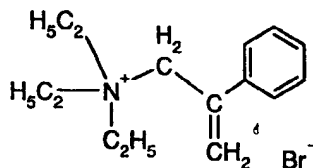
"Ar" für Aryl, "DMSO" für Dimethylsulfoxid, "I.R." für Infrarot Spektren, " ^1H NMR" für Wasserstoff-Kernresonanzspektren (Angabe der Verschiebungswerte in ppm), "m.p." für Schmelzpunkt.

Beispiele A: Herstellung der Bromide

Allgemeines Verfahren:

Ein Äquivalent der jeweiligen Stickstoffbase wird in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Ein Äquivalent 3-Bromo-2-phenylpropen in Toluol wird zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das ausgefallene Bromid wird filtriert und mit Toluol gewaschen. Man erhält das Produkt in Ausbeuten von 60 bis 70 %.

Beispiel A1



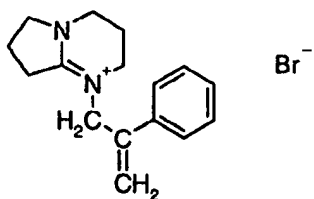
Analyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrN} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$: C 56.97; H 8.29; N 4.43. Gefunden: C 56.92; H 8.30; N 4.19.

m.p.: 90-93°C.

I.R. (KBr) 1617 cm^{-1} .

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.56 (2H, m, ArH), 7.40 (3H, m, ArH), 5.80 (1H, s, =CH), 5.74 (1H, s, =CH), 4.41 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.07 (6H, q, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.11 (9H, t, $J = 7.1\text{Hz}$).

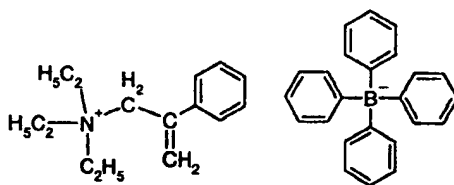
m/z (ESI-MS) : 218 (Ammonium Kation); 79 und 81 (Bromid Anion).

Beispiel A2

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.52-7.10 (5H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.24 (1H, s, =CH), 4.56 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.68 (2H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 3.38 (4H, m), 3.01 (2H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 2.05 (4H, m).
 m/z : (ESI-TOF-MS) : 241 (Ammonium Kation).

Beispiele B: Herstellung der BoratsalzeAllgemeines Verfahren zur Herstellung der Tetraphenylborat-Salze

Ein Äquivalent des jeweiligen Bromids wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer wässrigen Lösung von Natriumtetraphenylborat wird zugegeben. Das ausgefallene Tetraphenylboratsalz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 95%.

Beispiel B1

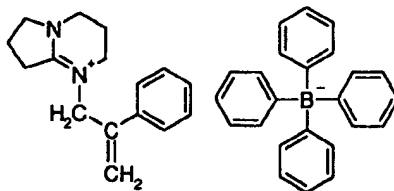
Analyse berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: C 81.66; H 8.43; N 2.44. Gefunden: C 81.31; H 7.94; N 2.24.

m.p. = 165-166°C. I.R. (KBr) 1579 cm^{-1} .

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.07 (6H, q, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.10 (9H, t, $J = 7.1\text{Hz}$).

m/z (ESI-TOF-MS) : 218 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

Beispiel B2



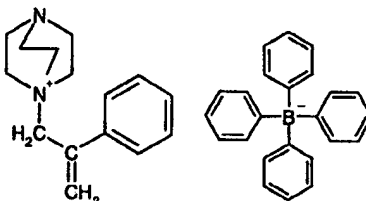
Analyse berechnet für $C_{40}H_{41}BN_2 \cdot 0.4 H_2O$: C 84.61; H 7.42; N 4.93. Gefunden: C 84.67; H 7.44; N 4.76.

m.p. = 141-142°C.

I.R. (KBr) 1673 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃): 7.33 (11H, m, ArH), 7.10 (2H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.37 (1H, s, =CH), 4.87 (1H, s, =CH), 3.61 (2H, s, N⁺-CH₂), 2.92 (2H, t, J = 7.2Hz), 2.66 (2H, t, J = 5.5Hz), 2.48 (2H, t, J = 5.8Hz), 1.93 (2H, t, J = 7.6Hz), 1.51 (2H, m), 1.36 (2H, t, J = 5.7Hz).
m/z (ESI-MS) : 241 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

Beispiel B3



Analyse berechnet für $C_{39}H_{41}BN_2 \cdot 0.75 H_2O$: C 83.34; H 7.62; N 4.98. Gefunden: C 83.36; H 7.49; N 4.66.

m.p. = 222-223°C.

¹H NMR (d₆-DMSO): 7.58 (2H, m, ArH), 7.42 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.92 (8H, m, ArH), 6.78 (4H, m, ArH), 5.93 (1H, s, =CH), 5.71 (1H, s, =CH), 4.43 (2H, s, N⁺-CH₂), 3.14 (6H, m), 2.93 (6H, m).

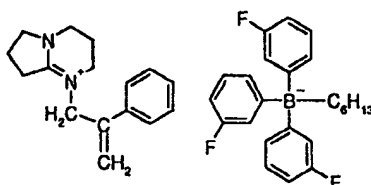
m/z (ESI-TOF-MS) : 229 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der Tris(3-fluorophenyl)hexylborat-Salzes:

Ein Äquivalent des jeweiligen Bromids wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer methanolischen Lösung von Tetramethylammonium-tris(3-fluorophenyl)hexylborat zugegeben. Das ausgefallene Tris(3-fluorophenyl)hexylboratsalz wird abfiltriert, mit

Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 85%.

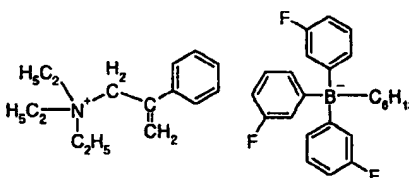
Beispiel B4



^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.43 (5H, m, ArH), 6.96 (9H, m, ArH), 6.53 (3H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.21 (1H, s, =CH), 4.54 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.67 (2H, t, $J = 7.2\text{Hz}$), 3.34 (4H, m), 2.98 (2H, t, $J = 7.8\text{Hz}$), 1.97 (4H, m), 1.57 (6H, br. s.), 0.8 (7H, m).

m/z (ESI-TOF-MS) : 241 (Ammonium Kation); 381 (Borat Anion).

Beispiel B5



Analyse berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{BF}_3\text{N}$: C 78.12; H 8.24; F 9.50; N 2.33. Gefunden: C 77.90; H 8.32; F 9.41; N 2.80.

m.p. = 72-74°C.

I.R. (KBr) 1594 cm^{-1} .

^1H NMR (d_6 -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 6.95 (6H, m, ArH), 6.78 (3H, m, ArH), 6.55 (3H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s, $\text{N}^+\text{-CH}_2$), 3.07 (6H, q, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.12 (15H, m), 0.80 (7H, m).

m/z (ESI-TOF-MS) : 218 (Ammonium Kation); 381 (Borat Anion).

Applikationsbeispiel C

Beispiel C1:

Es wird eine Zusammensetzung durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

| | |
|-------------|---|
| 100.0 Teile | Epoxyphenol Novolak (^{RTM} GY1180; Ciba Spezialitätenchemie) |
| 200.0 Teile | Polyacrylat mit Carbonylgruppen (^{RTM} CARBOSET 525; B.F. Goodrich) |
| 9.0 Teile | latente Base (=3%) |
| 1.5 Teile | Isopropylthioxanthon (ITX) (=0.5%) |
| 500.0 Teile | Aceton |

Die so erhaltene Formulierung wird mit einer 100 µm Spiralrakel auf eine Aluminiumblech aufgebracht und 15 Minuten bei 50°C vorgetrocknet. Auf diese Schicht wird eine Polyesterfolie aufgebracht und darauf ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepresst. Die Belichtung erfolgt in einer ersten Testreihe während 80 Sekunden, in einer zweiten während 160 Sekunden und in einer dritten während 320 Sekunden im Abstand von 60 cm mittels einer 3kW Metallhalogenid Lampe (ORC SMX3000). Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 5 Minuten lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 120°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System.

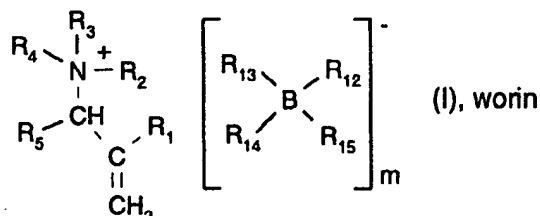
Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

| Photoinitiator aus Beispiel | Zahl der abgebildeten Stufen nach | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------|----------|
| | 80 Sek. | 160 Sek. | 320 Sek. |
| B1 | 11 | 13 | 15 |
| B2 | 9 | 11 | 13 |

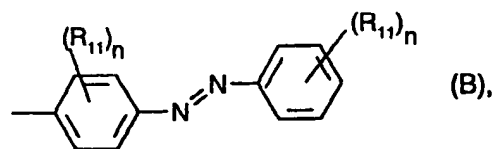
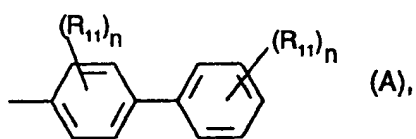
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



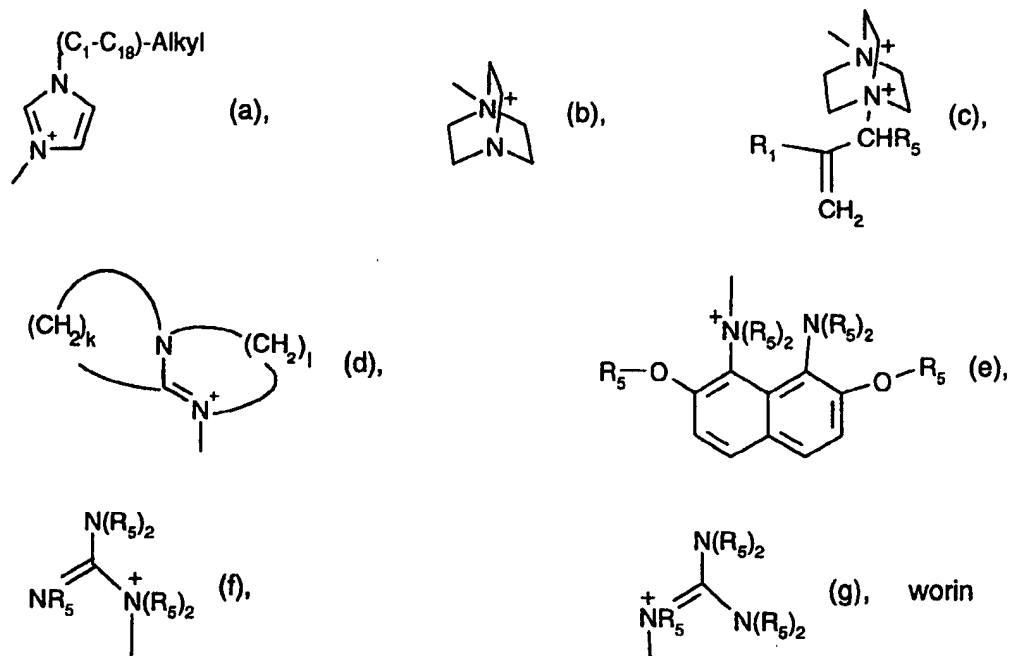
m 1 oder 2 ist und der Anzahl positiver Ladungen des Kations entspricht;

R_1 Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indoliziny, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinoliziny, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazoliny, Cinnoliny, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carboliny, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidiny, Phenanthroliny, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkiny, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , NR_6R_7 , N_3 , OH , CN , OR_8 , SR_8 , $C(O)R_9$, $C(O)OR_{10}$ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R_1 einen Rest der Formeln A oder B



bedeutet;

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkiny oder Phenyl sind oder unabhängig voneinander R_2 und R_3 und/oder R_4 und R_3 eine C_2 - C_{12} -Alkylenbrücke bilden; oder R_2 , R_3 , R_4 mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Phosphazen-Base vom Typ P_1 , P_2 , P_4 oder eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) oder (g) bilden



k und l unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten;

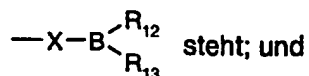
R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl sind;

R₁₁ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkynyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, NO₂, NR₆R₇, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ oder Halogen ist; und

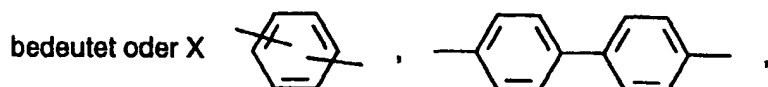
n 0 oder eine Zahl 1, 2 oder 3 ist;

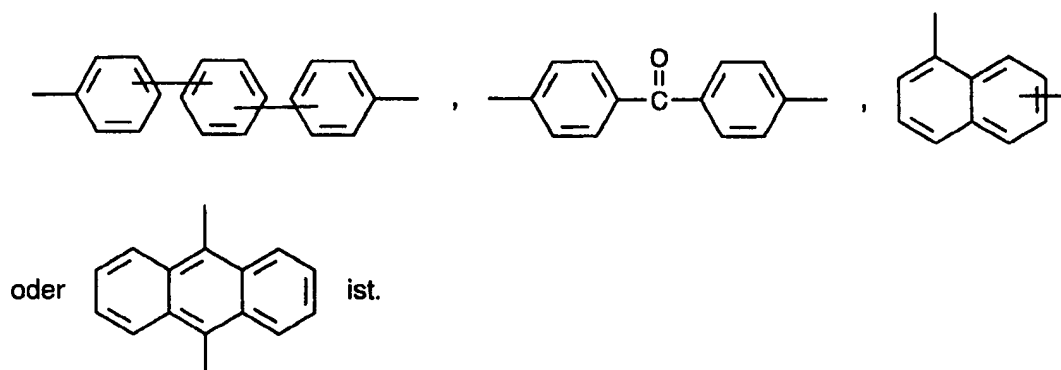
R₁₂, R₁₃ und R₁₄ für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkynyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind;

R₁₅ C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, wobei die Reste Phenyl und aromatischer Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkynyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl, NO₂, OH, CN, OR₈, SR₈, C(O)R₉, C(O)OR₁₀ oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R₁₅ für einen Rest



X C₁-C₂₀-Alkylen, C₂-C₂₀-Alkylen, welches durch -O-, -S- oder NR₆ unterbrochen ist,

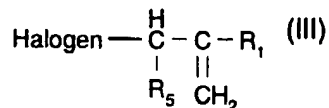




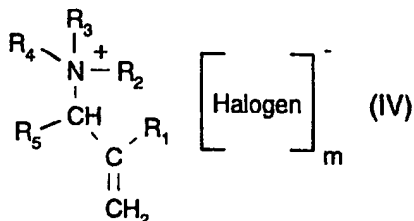
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_1 Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NR_6R_7 , CN, NO_2 , SR_8 oder OR_8 ein- oder mehrfach substituiert sind.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff sind oder C_1 - C_{18} -Alkyl, R_2 und R_3 und/oder R_4 und R_3 unabhängig voneinander eine C_2 - C_{12} -Alkylenbrücke bilden; oder R_2 , R_3 , R_4 mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) oder eine Phosphazene-Base vom Typ P_1 , P_2 oder P_4 bilden.
4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_2 , R_3 und R_4 C_1 - C_{18} -Alkyl, mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d) oder (e) bilden.
5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_{12} , R_{13} , R_{14} Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl sind, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 , oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, bedeuten und R_{15} C_1 - C_{18} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, NO_2 , OH, CN, OR_8 oder Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeutet.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II



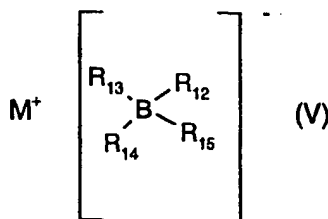
mit einem α -Halogenalken der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird, und in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin

Halogen Brom oder Iod bedeutet und

M Na, K oder Ammonium ist und die Reste

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₁₂, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Zusammensetzung, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel (I)

B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- a) ein Acrylatcopolymer mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen,
- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- d) ein Zweikomponentensystem aus einem fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- e) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- f) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Acetoacetatharz oder Methyl- α -acrylamido-methylglykolat,
- h) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)oxazolidin und einem anhydridgruppenhaltigen Polyacrylat oder einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyisocyanat,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- l) ein Polymeres auf Basis von Allyl-glycidylether.
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten CH_2 -Gruppen.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten CH_2 -Gruppen.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B), enthalten ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 7, welche zusätzlich einen Sensibilisator enthält, der aus der Gruppe Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine oder Rhodamine ausgewählt ist.
14. Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, dadurch gekennzeichnet dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 7 mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird.
16. Verwendung einer organischen Verbindung der Formel I als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen.
17. Verwendung einer organischen Verbindung der Formel I zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.
18. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 7 beschichtet ist.
19. Polymerisierte oder vernetzte Zusammensetzung nach Anspruch 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./EP 99/05790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C211/63 G03F7/027 G03F7/004 C07D471/04 C07D471/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C G03F C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | EP 0 223 587 A (MEAD CORP) 27 May 1987 (1987-05-27) the whole document & US 4 772 530 A cited in the application --- | 1,7-10 |
| A | GB 2 307 474 A (CIBA GEIGY AG) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application abstract; claim 1 --- | 1,7-10 |
| A | EP 0 775 706 A (CIBA GEIGY) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application abstract --- | 1,7-10 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 1999

Date of mailing of the international search report

26/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./EP 99/05790

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | US 3 539 632 A (MORRIS LEO R) 10 November 1970 (1970-11-10) cited in the application abstract | 1 |
| A | EP 0 548 826 A (HOECHST AG) 30 June 1993 (1993-06-30) abstract; claim 1 | 1 |
| A | EP 0 367 164 A (HOECHST AG) 9 May 1990 (1990-05-09) page 8, line 53-58; claim 1 | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05790

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0223587 A | 27-05-1987 | US 4772541 A | 20-09-1988 |
| | | BR 8605710 A | 18-08-1987 |
| | | CA 1284740 A | 11-06-1991 |
| | | DE 3650107 D | 24-11-1994 |
| | | DE 3650107 T | 24-05-1995 |
| | | DK 553786 A | 21-05-1987 |
| | | EP 0389067 A | 26-09-1990 |
| | | JP 2726258 B | 11-03-1998 |
| | | JP 62143044 A | 26-06-1987 |
| | | JP 2711447 B | 10-02-1998 |
| | | JP 62150242 A | 04-07-1987 |
| | | KR 9402538 B | 25-03-1994 |
| | | US 4977511 A | 11-12-1990 |
| | | US 4842980 A | 27-06-1989 |
| | | US 4865942 A | 12-09-1989 |
| | | US 4937159 A | 26-06-1990 |
| | | US 5151520 A | 29-09-1992 |
| | | US 5035621 A | 30-07-1988 |
| | | US 4895880 A | 23-01-1990 |
| | | US 4772530 A | 20-09-1988 |
| | | US 4800149 A | 24-01-1989 |
| GB 2307474 A | 28-05-1997 | AU 7179596 A | 29-05-1997 |
| | | BE 1010761 A | 05-01-1999 |
| | | BR 9605697 A | 18-08-1998 |
| | | CA 2191050 A | 25-05-1997 |
| | | CN 1158854 A | 10-09-1997 |
| | | DE 19648313 A | 28-05-1997 |
| | | ES 2126499 A | 16-03-1999 |
| | | FR 2741622 A | 30-05-1997 |
| | | IT MI962438 A | 22-05-1998 |
| | | JP 9188685 A | 22-07-1997 |
| | | NL 1004597 C | 07-01-1998 |
| | | NL 1004597 A | 27-05-1997 |
| | | SG 43445 A | 17-10-1997 |
| EP 0775706 A | 28-05-1997 | AU 7179396 A | 29-05-1997 |
| | | BR 9605672 A | 18-08-1998 |
| | | CA 2191052 A | 25-05-1997 |
| | | CN 1160058 A | 24-09-1997 |
| | | JP 9188684 A | 22-07-1997 |
| | | US 5807905 A | 15-09-1998 |
| US 3539632 A | 10-11-1970 | NONE | |
| EP 0548826 A | 30-06-1993 | DE 4142541 A | 24-06-1993 |
| | | CA 2085809 A | 22-06-1993 |
| | | DE 59208394 D | 28-05-1997 |
| | | JP 6172272 A | 21-06-1994 |
| | | US 5563016 A | 08-10-1996 |
| | | US 5475119 A | 12-12-1995 |
| EP 0367164 A | 09-05-1990 | DE 3936146 A | 10-05-1990 |
| | | JP 2172990 A | 04-07-1990 |
| | | JP 2802318 B | 24-09-1998 |
| | | US 5053537 A | 01-10-1991 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL /EP 99/05790

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C211/63 G03F7/027 G03F7/004 C07D471/04 C07D471/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C G03F C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | EP 0 223 587 A (MEAD CORP) 27. Mai 1987 (1987-05-27) das ganze Dokument & US 4 772 530 A in der Anmeldung erwähnt --- | 1,7-10 |
| A | GB 2 307 474 A (CIBA GEIGY AG) 28. Mai 1997 (1997-05-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 1 --- | 1,7-10 |
| A | EP 0 775 706 A (CIBA GEIGY) 28. Mai 1997 (1997-05-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- | 1,7-10 |
| | --- -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05790

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | US 3 539 632 A (MORRIS LEO R) 10. November 1970 (1970-11-10) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- | 1 |
| A | EP 0 548 826 A (HOECHST AG) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Zusammenfassung; Anspruch 1 --- | 1 |
| A | EP 0 367 164 A (HOECHST AG) 9. Mai 1990 (1990-05-09) Seite 8, Zeile 53-58; Anspruch 1 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung in die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/05790

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0223587 A | 27-05-1987 | US 4772541 A | 20-09-1988 |
| | | BR 8605710 A | 18-08-1987 |
| | | CA 1284740 A | 11-06-1991 |
| | | DE 3650107 D | 24-11-1994 |
| | | DE 3650107 T | 24-05-1995 |
| | | DK 553786 A | 21-05-1987 |
| | | EP 0389067 A | 26-09-1990 |
| | | JP 2726258 B | 11-03-1998 |
| | | JP 62143044 A | 26-06-1987 |
| | | JP 2711447 B | 10-02-1998 |
| | | JP 62150242 A | 04-07-1987 |
| | | KR 9402538 B | 25-03-1994 |
| | | US 4977511 A | 11-12-1990 |
| | | US 4842980 A | 27-06-1989 |
| | | US 4865942 A | 12-09-1989 |
| | | US 4937159 A | 26-06-1990 |
| | | US 5151520 A | 29-09-1992 |
| | | US 5035621 A | 30-07-1988 |
| | | US 4895880 A | 23-01-1990 |
| | | US 4772530 A | 20-09-1988 |
| | | US 4800149 A | 24-01-1989 |
| GB 2307474 A | 28-05-1997 | AU 7179596 A | 29-05-1997 |
| | | BE 1010761 A | 05-01-1999 |
| | | BR 9605697 A | 18-08-1998 |
| | | CA 2191050 A | 25-05-1997 |
| | | CN 1158854 A | 10-09-1997 |
| | | DE 19648313 A | 28-05-1997 |
| | | ES 2126499 A | 16-03-1999 |
| | | FR 2741622 A | 30-05-1997 |
| | | IT MI962438 A | 22-05-1998 |
| | | JP 9188685 A | 22-07-1997 |
| | | NL 1004597 C | 07-01-1998 |
| | | NL 1004597 A | 27-05-1997 |
| | | SG 43445 A | 17-10-1997 |
| EP 0775706 A | 28-05-1997 | AU 7179396 A | 29-05-1997 |
| | | BR 9605672 A | 18-08-1998 |
| | | CA 2191052 A | 25-05-1997 |
| | | CN 1160058 A | 24-09-1997 |
| | | JP 9188684 A | 22-07-1997 |
| | | US 5807905 A | 15-09-1998 |
| US 3539632 A | 10-11-1970 | KEINE | |
| EP 0548826 A | 30-06-1993 | DE 4142541 A | 24-06-1993 |
| | | CA 2085809 A | 22-06-1993 |
| | | DE 59208394 D | 28-05-1997 |
| | | JP 6172272 A | 21-06-1994 |
| | | US 5563016 A | 08-10-1996 |
| | | US 5475119 A | 12-12-1995 |
| EP 0367164 A | 09-05-1990 | DE 3936146 A | 10-05-1990 |
| | | JP 2172990 A | 04-07-1990 |
| | | JP 2802318 B | 24-09-1998 |
| | | US 5053537 A | 01-10-1991 |